

Entwicklung eines kinetischen Modells für Amin- und  
Amin/Carbonat-Lösungen zur Optimierung des  
Abscheideprozesses in einer Technikumsanlage

**- Dissertation -**

Zur Erlangungen des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

**Kai Alexander Tunnat**

Geboren in Essen

Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik und Anlagentechnik  
der  
Universität Duisburg-Essen

2014



Die vorliegende Arbeit wurde von August 2012 bis Juli 2014 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Klaus Görner am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik und Anlagentechnik der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Die Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht, dem Leiter des Lehrstuhls für technische Chemie II der Fakultät Chemie, durchgeführt.

Datum der mündlichen Prüfung: 10.11.2014

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Mathias Ulbricht

Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus Görner

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. habil. Oliver J. Schmitz





## Abstract

Within the last decades a significant increase in the global mean temperature can be observed. This effect is discussed to be mainly contributed to an increase in anthropogenic green house gas emissions. Here CO<sub>2</sub> has a major impact on the overall climate influence of these emissions.

Among the CO<sub>2</sub> emitters fossil fuel power plants account to about half of the global CO<sub>2</sub> emissions. Concerning the fact that these power plants will be needed in the near future, a lot of efforts are made in order to increase the efficiency of such powerplants. Furthermore CO<sub>2</sub> capture technologies are developed. Among these technologies the Post Combustion CO<sub>2</sub> Capture by aqueous amine solutions is the most mature.

By employing a certain solvent system to capture CO<sub>2</sub> in a technical process one has to know its relevant physical and chemical properties in order to estimate its performance within the process.

In this work some laboratory setups are used and critically validated in order to measure reliable kinetic and thermodynamic data of different aqueous solutions. Measured data are found to be in a good agreement with literature values. Physical CO<sub>2</sub> mass transfer is modeled based on measured mass transfer coefficients and according to the two film model.

Detailed diffusion profiles are calculated to estimate the influence of gas- and liquid-phase diffusion effects on the overall mass transfer coefficients.

Absorption and desorption kinetics of aqueous solutions are directly measured with a wetted wall column reactor. A good agreement of measured desorption kinetics with literature data can be found.

A measurable influence of the carbamate stability on the desorption kinetics of CO<sub>2</sub> from aqueous carbonate-amine-blends can be shown. By employing such blends a significant amount of amine can be substituted by potassium carbonate by partly even increasing the reaction kinetics.

Furthermore a small pilot plant located at a coal fired power plant is operated to evaluate solvent performances under realistic flue gas conditions. Conducted

experiments clearly indicate the dependencies of the overall absorption performance on different operation parameters, such as desorption temperature and liquid to gas ratio.

Apart from the pilot plant experiments a kinetic model is developed in order to estimate solvent performances on a technical scale based on a few reliable lab data. This model is critically validated based on experimental results obtained from three different carbon capture plants. A good agreement between experimental and theoretical data is obtained.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Stand des Wissens</b>	<b>5</b>
2.1 CO <sub>2</sub> -Abscheideverfahren	5
2.1.1 Pre-Combustion-Verfahren	5
2.1.2 Oxyfuel Verfahren	6
2.1.3 Post-Combustion Verfahren	6
2.2 Aktuelle Forschungen zur chemischen CO <sub>2</sub> -Absorption mittels wässriger Aminlösungen	10
2.3 Pilot-Anlagen zur CO <sub>2</sub> -Abscheidung mittels chemischer Absorption	13
<b>3. Theoretische Grundlagen</b>	<b>15</b>
3.1 Ideale Gase und kinetische Gastheorie	15
3.2 Allgemeine Reaktionskinetik	17
3.3 Stoffübergangsmodelle für fluide Medien	21
3.3.1 Diffusion und Stoffübergang ohne chemische Reaktion	21
3.3.2 Stoffübergang mit chemischer Reaktion	25
3.4 Reaktionen von CO <sub>2</sub> in wässrigen Lösungen	29
3.4.1 Reaktionen von CO <sub>2</sub> in reinem Wasser und Basen	29
3.4.2 Reaktionen von CO <sub>2</sub> mit primären und sekundären Aminen	31
3.5 Beschreibung von Füllkörper- und Packungskolonnen	32
<b>4. Experimentelles</b>	<b>36</b>
4.1 Laborarbeiten	36
4.1.1 Fallfilmreaktor	36
4.1.2 Reaktionskalorimeter	41
4.2 Mobile CO <sub>2</sub> -Anlage	44
<b>5. Ergebnisse</b>	<b>47</b>
5.1 Charakterisierung des Fallfilmreaktors	47
5.1.1 Beschreibung des Films	47
5.1.2 Beschreibung der Gasphase	49
5.1.3 Einfluss von Parametervariationen auf Messergebnisse	51
5.2 Wechselwirkung von CO <sub>2</sub> mit Wasser	55
5.2.1 Henry-Löslichkeit von CO <sub>2</sub> in Wasser	55
5.2.2 Ermittlung der physikalischen Stoffübergangskoeffizienten	56
5.2.3 Modellierung des Stofftransports mit Hilfe des Zwei-Film-Modells	63
5.3 Kinetik der Wechselwirkungen mit Aminen	65

5.3.1 Kinetik der Ab- und Desorption in wässrige Monoethanolamin(MEA)-Lösungen .....	66
5.3.2 Kinetik der Ab- und Desorption in wässrige 2-(Methylamino)ethanol(MMEA)-Lösungen .....	73
5.3.3 Kinetik der Ab- und Desorption in wässrige Piperazin(Pz)-Lösungen .....	75
5.3.4 Kinetik der Ab- und Desorption in wässrige Diethanolamin(DEA)-Lösungen ..	76
5.3.5 Kinetik der Ab- und Desorption in wässrige Methyldiethanolamin(MDEA)-Lösungen .....	79
5.4 Kinetik der Wechselwirkungen mit Carbonat-Amin-Blends .....	81
5.4.1 Desorptionsmessungen .....	81
5.4.2 Einfluss der Carbamat-Stabilität .....	84
5.5 Versuche an der Technikumsanlage .....	85
5.5.1 Betrieb der Anlage .....	86
5.5.2 Einfluss des L/G-Verhältnisses .....	89
5.5.3 Einfluss der Desorber-Temperatur.....	90
5.5.4 Einfluss der Basizität des Waschmittels .....	91
5.5.5 Einfluss der Absorber-Temperatur.....	93
5.6 Modellierung des CO <sub>2</sub> -Abscheideprozesses .....	94
5.6.1 Modelltypen.....	94
5.6.2 Modellerstellung.....	95
5.6.3 Betrachtete Anlagen .....	99
5.6.4 Einflüsse von Parametervariationen .....	100
5.6.5 Darstellung von Kolonnenprofilen .....	107
5.6.6 Modellvalidierung an Hand von Messdaten .....	110
5.6.7 Einsatz von Carbonat-Amin-Blends .....	117
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>120</b>
<b>7. Literatur .....</b>	<b>125</b>
<b>8. Anhang .....</b>	<b>135</b>

## 1. Einleitung

Die anhaltende Präsenz fortlaufender Diskussionen über den Klimawandel und die „Energiewende“ – sowohl international, als auch in Deutschland – verdeutlicht die enorme Wichtigkeit der in jüngster Vergangenheit signifikant gestiegenen Durchschnittstemperaturen auf der Erde. So war im Zeitraum von 1855-2005 ein Anstieg der Durchschnittstemperatur von 0,05 °C pro Dekade zu verzeichnen [IPC2007a]. Im Gegensatz dazu stieg die Temperatur von 1980 bis 2005 sogar um 0,18 °C pro Dekade an [IPC2007a].

In den Berichten des IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) wird sehr schnell deutlich, dass gerade die Emission des Treibhausgases CO<sub>2</sub> in naher Zukunft deutlich reduziert werden muss. So betrug die anthropogene CO<sub>2</sub>-Emission im Jahr 2007 ca. 30 Gt [IPC2007b].

Berücksichtigt man weiterhin die Veröffentlichungen der Internationalen Energie Agentur (International Energy Agency „IEA“), so werden diese Zahlen noch mit den aktuellen, weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen des Jahres 2011 von ca. 32 Gt CO<sub>2</sub> unterstützt [IEA2013].

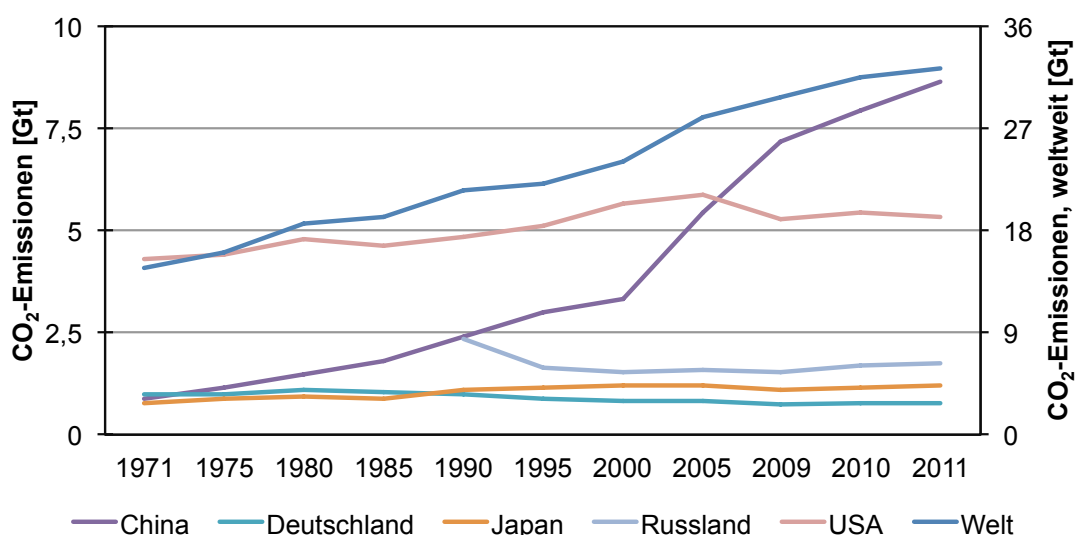


Abbildung 1: Weltweite CO<sub>2</sub>-Emissionen aus Verbrennung

In Abbildung 1 sind die weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen (rechte Ordinate) und die regionalen CO<sub>2</sub>-Emissionen (linke Ordinate) der größten CO<sub>2</sub> Emittenten für

den Zeitraum von 1971-2011 dargestellt. Insgesamt ist dabei etwa eine Verdopplung der weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen innerhalb des dargestellten Zeitraums zu verzeichnen. Den deutlichsten Zuwachs zeigt hier China ab dem Jahr 2000, wobei sich diese Emissionen von 2000 bis 2011 nahezu vervierfacht haben.

Neben der Entwicklungen in der jüngsten Vergangenheit wird für die kommenden zwei Jahrzehnte eine weitere Zunahme des globalen Energiebedarfs von bis zu 60 % angenommen [Pas2008].

In diesem Zusammenhang ist zwar auch von einem steigenden Anteil „erneuerbarer“ Energien zur Deckung des globalen Energiebedarfs auszugehen, doch werden diese kaum in absehbarer Zukunft in der Lage sein, den Gesamtenergiebedarf der Menschheit zu decken und vor allem auch eine Versorgungssicherheit zu gewährleisten. Diese wird noch immer durch die Verbrennung fossiler Energieträger sichergestellt. Dabei entfallen von diesen rund 40 % der weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen auf Kraftwerke [Yan2008].

Aktuell hat dieser Anteil sogar etwas zugenommen, wie in Abbildung 2 zu erkennen ist [IEA2013].

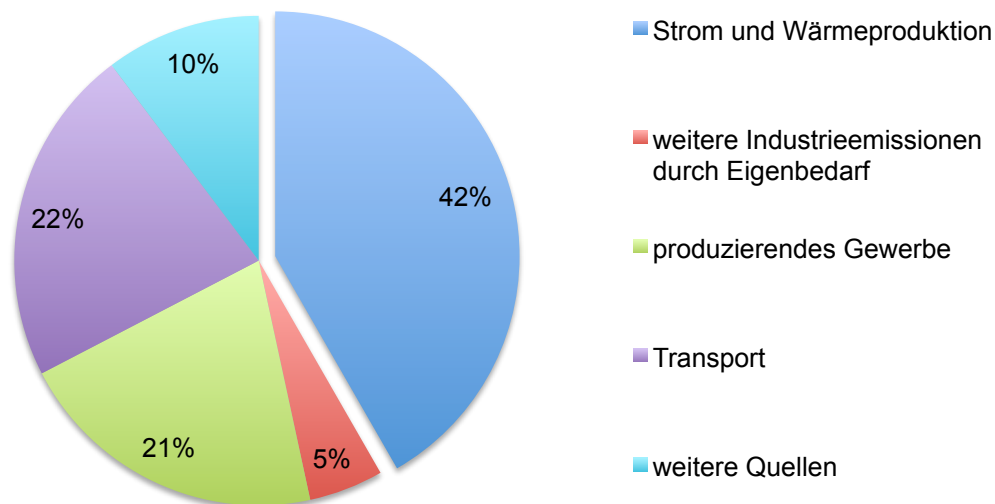


Abbildung 2: Aufteilung der CO<sub>2</sub>-Emissionen in 2011 nach Sektoren

Fasst man die zuvor genannten Punkte zusammen, so wird der Bedarf nach Technologien zur Reduktion von Treibhausgasen maßgeblich CO<sub>2</sub> deutlich. Neben der Entwicklung energiesparender Verbraucher und alternativer Stromerzeugungsformen gibt es bei der Stromerzeugung aus fossilen Energieträgern grundsätzlich zwei Möglichkeiten dies zu erreichen. Entweder ist der Wirkungs-

grad der eingesetzten Kraftwerke deutlich zu erhöhen, so dass je erzeugtem Gigawatt an elektrischer Leistung weniger CO<sub>2</sub> ausgestoßen wird, oder es ist an effektiven CO<sub>2</sub>-Rückhalte- und -Speichertechnologien (Carbon Capture and Storage „CCS“) zu arbeiten.

Grundsätzlich sind drei Verfahren hinsichtlich ihrer Verfahrensintegration in den Kraftwerksprozess zu unterscheiden - Pre-Combustion, Oxyfuel und Post-Combustion (PCC).

Unter diesen Verfahren bietet das PCC-Verfahren die Möglichkeit einer Nachrüstung an bestehende Kraftwerksanlagen. Durch bereits in umfassendem Maß aus der chemischen Industrie vorhandene Erfahrungen bezüglich der chemischen Gasreinigung weist dieses Verfahren einen im Vergleich sehr fortgeschrittenen Entwicklungsstand auf [Ewe2011].

Gerade für die PCC-Verfahren wird eine Vielzahl von verschiedenen Konzepten diskutiert. Diese umfasst chemische und physikalische Absorptionsverfahren [Pux2009][Wan2011], Membranverfahren [Ade2013][Bru2014], Adsorptionsverfahren [Sam2012] sowie kryogene Verfahren [Aar2005].

Allen Verfahren ist gemein, dass sie durch ihren energetischen Eigenbedarf den Kraftwerkswirkungsgrad erheblich verringern. Um diese Verfahren also wirtschaftlich und ökologisch vertretbar einzusetzen, gilt es deren Energiebedarfe weitestgehend zu minimieren. Insgesamt muss Energie für die eigentliche Abtrennung, den Transport und die Lagerung des CO<sub>2</sub> aufgewendet werden.

Für das in dieser Arbeit betrachtete PCC-Verfahren auf Basis chemischer Absorptionsmittel machen die Abtrennung des CO<sub>2</sub> und die oftmals thermische Regeneration des verwendeten Waschmittels einen Großteil des Wirkungsgradverlusts aus. Die Minimierung des Energiebedarfs des eigentlichen Abtrennvorgangs kann über die verwendeten Chemikalien, die Prozesskonfiguration und die Prozessintegration in das jeweilige Kraftwerk erfolgen.

Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Optimierung der Energiebedarfe durch den Einsatz alternativer Waschmittel. Hierzu werden die zur Charakterisierung der Waschmittel nötigen Laboruntersuchungen durchgeführt und die jeweiligen Methoden kritisch validiert. Zur Beurteilung der Eignung eines Waschmittels für den großtechnischen Einsatz wird ein flexibles kinetisches Modell erstellt, welches es auf Basis ermittelter Labordaten ermöglicht, eine

erste Einschätzung der Performance eines bestimmten Waschmittelsystems für den großtechnischen Einsatz vorzunehmen. Im Unterschied zu sehr etablierten Prozess-Simulationsprogrammen wie ASPEN+ ist es hier möglich mit sehr moderatem Aufwand auch innovative Waschmittel, für die nur wenige Stoffdaten vorhanden sind, zu beurteilen. Im Rahmen dieser Arbeit wird dieses Modell kritisch an Hand vorhandener experimenteller Daten von Technikumsanlagen und Literaturdaten validiert.

Weiterhin werden Versuchsreihen an einer Technikumsanlage in einem Steinkohlekraftwerk unter realen Rauchgasbedingungen vorgenommen und ebenfalls für die Modellrechnungen verwendet.

Des Weiteren dient diese Arbeit der kritischen Beurteilung aller nötigen Schritte von der ersten Laboruntersuchung hin zum Einsatz eines Waschmittels unter Realbedingungen und damit auch der Übertragbarkeit von Labordaten auf einen großtechnischen Prozess.



## 2. Stand des Wissens

### 2.1 CO<sub>2</sub>-Abscheideverfahren

Grundsätzlich umfassen kontinuierliche CO<sub>2</sub>-Abscheideverfahren immer die drei Teilschritte der eigentlichen CO<sub>2</sub>-Abtrennung, des Transports und der Speicherung. Wie bereits in Abschnitt 1 beschrieben, liegt der Fokus dieser Arbeit auf dem eigentlichen Abscheidungsprozess, so dass auch an dieser Stelle nur die unterschiedlichen Konzepte dieses Prozessschrittes diskutiert werden.

#### 2.1.1 Pre-Combustion-Verfahren

Beim sogenannten Pre-Combustion-Verfahren wird das CO<sub>2</sub> vor dem eigentlichen Kraftwerksprozess abgeschieden. Dies erfolgt mittels der Kombination eines Kohlevergasers mit einem Gas- und Dampfkraftprozess (GuD).

Hier wird die verwendete Kohle zunächst mittels Wasserdampf und Sauerstoff in ein Synthesegas umgewandelt. Dieses besteht maßgeblich aus CO, Wasserstoff und Wasserdampf. Mit Hilfe eines Shift-Reaktors wird das CO mit dem Wasserdampf bei etwa 400-550 °C (Fe-Katalysator) bzw. 180-350 °C (Cu-Katalysator) [Not2009] zu CO<sub>2</sub> umgesetzt. Durch diese Umsetzung wird ebenfalls weiterer Wasserstoff gebildet. Das so erzeugte Gasgemisch besteht nahezu ausschließlich aus CO<sub>2</sub> und Wasserstoff. Bedingt durch den hohen CO<sub>2</sub>-Partialdruck kann dieses sehr gut mit Hilfe physikalischer Absorptionsmittel abgetrennt werden.

Der so gereinigte Wasserstoff kann anschließend im GuD-Prozess verstromt werden. Zu beachten ist hierbei, dass die bisher konventionell eingesetzten Turbinen durch extra ausgelegte Wasserstoffturbinen ersetzt werden müssten, da die hohe Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs andere Materialien und eine extra Kühlleistung voraussetzt.

### **2.1.2 Oxyfuel Verfahren**

Beim Oxyfuel Verfahren wird dem eigentlichen Verbrennungsprozess eine Luftzerlegungsanlage vorgeschaltet. Dieses dient zur Abtrennung des Sauerstoffs aus der Umgebungsluft, so dass der Brennstoff unter einer reinen Sauerstoffatmosphäre verbrannt werden kann. Bedingt durch die sehr hohen Temperaturen unter diesen Bedingungen von bis zu 3500 °C [IPC2005] ist eine Kühlung des Brennraums durch Rezirkulation eines CO<sub>2</sub>-Teilstroms notwendig. Nach Kondensation des Wasserdampfs ergibt sich neben einem Restsauerstoffgehalt von 1-3 % im Abgas, bedingt durch die überstöchiometrische Verbrennung, ein CO<sub>2</sub>-Gehalt von 80-90 % im Abgas [Not2009].

Der Hauptenergieaufwand bei diesem Verfahren liegt in der kryogenen Luftzerlegung zur Gewinnung des reinen Sauerstoffs, wodurch der Kraftwerkswirkungsgrad erheblich reduziert wird.

Vielversprechende Alternativen werden bereits in Form von hochtemperaturstabilen Membranen diskutiert, welche nur für Sauerstoff durchlässig sein sollen [Bre2004].

### **2.1.3 Post-Combustion Verfahren**

Bei den Post-Combustion-Capture-Verfahren (PCC-Verfahren) erfolgt die CO<sub>2</sub>-Abtrennung nach dem eigentlichen Kraftwerksprozess. Ein erheblicher Vorteil dieses Konzepts liegt in der Möglichkeit einer relativ unkomplizierten Nachrüstung bereits bestehender Kraftwerke mit einem PCC-Prozess. Weiterhin ist zu beachten, dass heutige Kraftwerke bereits mit Rauchgasentstaubung, -entstickung und -entschwefelung ausgerüstet sind, so dass eine Vorkonditionierung des Rauchgases vor der eigentlichen CO<sub>2</sub>-Abtrennung erfolgen kann. Eine Schwierigkeit dieses Konzepts liegt in den relativ niedrigen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken in den Kraftwerksrauchgasen, welche maßgeblich für die Ökonomie des Prozesses verantwortlich sind.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über einige gängige Konzepte gegeben und im Anschluss daran die Verwendung chemischer Absorptionsmittel zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Kraftwerksrauchgasen genauer betrachtet. Weiterführende Informationen zu den unterschiedlichen Prozesskonzepten sind in [Aar2005], [Yu2012], [Fav2007] und [Wan2011] zu finden.

### *2.1.3.1 Kryogene Verfahren*

Bei kryogenen Verfahren erfolgt eine Abtrennung des CO<sub>2</sub> mittels Kondensation bzw. Resublimation. Auch für dieses Verfahren ist es entscheidend, dass eine Rauchgasvorkonditionierung hinsichtlich Schwefel- und Stickstoffverbindungen erfolgt.

Zur Abtrennung des CO<sub>2</sub> erfolgt eine Kühlung und Kompression des Rauchgasstromes, so dass flüssiges bzw. festes CO<sub>2</sub> auskondensiert wird. Bei diesem Verfahren sind eine erhebliche Kühlung und Kompression erforderlich, wodurch es für die niedrigen CO<sub>2</sub>-Partialdrücke in typischen Kraftwerksrauchgasen nicht wirtschaftlich eingesetzt werden kann [Aar2005].

Dennoch kann es Anwendung bei der Erzeugung sehr reiner CO<sub>2</sub>-Ströme aus Gasgemischen mit deutlich höheren CO<sub>2</sub>-Partialdrücken eingesetzt werden. Des Weiteren ist ein erheblicher Vorteil dieses Verfahrens, dass es bereits flüssiges CO<sub>2</sub> erzeugt, welches ohne weitere Kompressionsarbeit transportiert werden kann.

### *2.1.3.2 Membranverfahren*

Bei der Verwendung von Membranen sind prinzipiell zwei Prozesskonfigurationen zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Gasgemischen möglich. Zum Einen die Membranseparation und zum Anderen die Membranabsorption.

Unabhängig der Prozesskonfiguration ist bei Membranverfahren zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung immer zu berücksichtigen, dass eine hohe Selektivität oft mit einer schlechten Permeanz einhergeht, wohingegen eine gute Trennleistung oft mit geringeren Selektivitäten erkaufte werden muss [Aar2005].

Außerdem ist eine Variation des Abtrennmechanismus innerhalb der Membran durch den Einsatz entsprechender Membranen möglich. Einige anorganische Membranen trennen das CO<sub>2</sub> auf Grund seiner spezifischen Größe von anderen Gaskomponenten ab („size exclusion“). Bei sogenannten „Absorptionsmembranen“ erfolgt die Trennung durch die erhöhte Löslichkeit und damit begünstigte Diffusion des CO<sub>2</sub> durch die Membran.

Bei der Letzteren ergibt sich die CO<sub>2</sub>-Abtrennleistung durch die erhöhte Affinität des CO<sub>2</sub> zur Membran im Vergleich zu den anderen Rauchgaskomponenten. Als Triebkraft dient das Partialdruckgefälle zwischen Feed und Permeat. Um ausreichende hohe Triebkräfte zu generieren, sind oftmals Lüfter oder Vaku-

umpumpen erforderlich. Aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet der Membranseparation zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Gasgemischen werden in [Ade2013] und [Bru2014] beschrieben.

Im Vergleich dazu werden Membranen bei Membranabsorptionsverfahren als Interface zwischen dem Rauchgas und einem flüssigen Absorptionsmittel verwendet [Aar2005]. Hier wird die CO<sub>2</sub>-Selektivität maßgeblich durch das eingesetzte Waschmittel beeinflusst. Im Gegensatz zu klassischen Absorptionsverfahren kann mit Hilfe solcher Membranabsorptionsverfahren eine größere volumenspezifische Stoffaustauschfläche und ein erheblich geringerer Flüssigkeitsaustrag erreicht werden [IPC2005]. Nachteilig hingegen wirkt sich der zusätzliche Stoffübergangswiderstand auf die erreichbaren Absorptionsgeschwindigkeiten aus. Ebenfalls sind Membranen oft mit höheren Anschaffungskosten verbunden und bedingt durch Foulingeffekte (Rauchgasverunreinigungen, Stäube, Metallverbindungen) weniger haltbar als klassische Kolonneneinbauten.

Ein genauer Vergleich der Leistungsfähigkeit klassischer Absorptionsverfahren im Vergleich zur Membranabsorption wird in [Fav2007] präsentiert.

#### *2.1.3.3 Adsorptionsverfahren*

Bei Adsorptionsverfahren erfolgt die CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus einem Gasgemisch nicht in das Volumen einer anderen Phase, sondern lediglich an ihre Oberfläche. Oftmals werden Feststoffe wie Aktivkohlen, Zeolithe oder Molekularsiebe zur Gasreinigung eingesetzt.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Möglichkeit sehr großer volumenspezifischer Grenzflächen zwischen den Phasen und im Vergleich zu chemischen Absorptionsverfahren hohen Stoffübergangsgeschwindigkeiten bei höheren CO<sub>2</sub>-Partialdrücken. Ein großer Nachteil des Einsatzes von Adsorptionsmedien in der Gasreinigung ist ihre geringe Selektivität gegenüber CO<sub>2</sub>, so dass bereits geringe Mengen an Schadkomponenten oder Wasserdampf zu einer erheblichen Beeinträchtigung des Prozesses führen können [Yu2012].

Verfahrenstechnisch werden entweder mehrere Festbette verwendet, die einzeln regeneriert werden, oder es wird ein kontinuierlicher Betrieb über einen Wirbelschichtadsorber ermöglicht.

Bei der Verwendung von Festbettreaktoren erfolgt eine zyklische Regeneration des Adsorbens. Diese kann mittels Temperature Swing Adsorption (TSA),

Pressure Swing Adsorption(PSA) oder Electric Swing Adsorption (ESA) erfolgen [Aar2005]. Auf Grund des deutlich niedrigeren Energieaufwands erfolgt die Regeneration in der Regel mittels PSA, auch wenn erste Laborarbeiten zur ESA sehr vielversprechende Ergebnisse zeigen [Aar2005].

Bei kontinuierlichen Adsorptionsprozessen wird oftmals Calciumoxid als Adsorbens eingesetzt (Carbonate Looping).

Die Regeneration des Feststoffs erfolgt hier in einem zweiten Wirbelschichtreaktor, wobei  $\text{CO}_2$  und Calciumoxid gebildet werden. Besonders vorteilhaft bei dieser Prozesskonfiguration ist, dass die bei der Adsorption freigesetzte Wärme auf einem vergleichsweise hohen Temperaturniveau anfällt, so dass sie sogar noch zur Energiegewinnung genutzt werden kann [Not2009].

#### *2.1.3.4 Absorptionsverfahren*

Bei den Absorptionsverfahren wird das  $\text{CO}_2$  aus dem Rauchgas durch Kontakt mit chemischen oder physikalischen Absorptionsmitteln entfernt. Auch hier ist eine entsprechende Vorkonditionierung des Rauchgases erforderlich, um eine übermäßige Degradation des eingesetzten Absorptionsmittels zu verhindern. Die Regeneration der jeweiligen Waschmittel erfolgt in der Regel durch Temperaturerhöhung in einer separaten Desorptionskolonne.

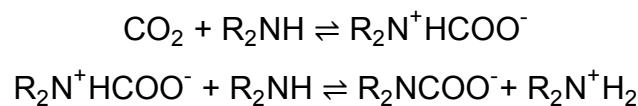
Bedingt durch die vergleichsweise niedrigen  $\text{CO}_2$ -Partialdrücke in Kraftwerksrauchgasen werden hier nahezu ausschließlich chemische Absorptionsmittel eingesetzt, da sie auch unter diesen Bedingungen vertretbare Trennleistungen aufweisen.

Der Großteil des Gesamtenergiebedarfs dieses Prozesses liegt in der thermischen Waschmittelregeneration [Aar2005], so dass die Auswahl geeigneter Waschmittelsysteme zu einer erheblichen Verringerung des Prozessenergiebedarfs führen kann.

## 2.2 Aktuelle Forschungen zur chemischen CO<sub>2</sub>-Absorption mittels wässriger Aminlösungen

In diesem Kapitel werden einige Entwicklungen und aktuelle Untersuchungen im Bereich der chemischen CO<sub>2</sub>-Absorption mit Hilfe wässriger Aminlösungen beschrieben. Genaue mechanistische Erläuterungen folgen in Abschnitt 3.4. Bisher erfuhr die Untersuchung der CO<sub>2</sub> Absorption in chemische und physikalische Lösungsmittel zur Aufreinigung von Gasströmen große Aufmerksamkeit vor dem Hintergrund einer späteren Optimierung großtechnischer Prozesse und Anlagen. Zur Untersuchung von Absorptionsprozessen von Gasen in Flüssigkeiten gibt es ein breites Spektrum an valider Literatur, Modellen und auch gut charakterisierten experimentellen Aufbauten zur Untersuchung dieser Prozesse.

Bereits 1979 führte Dankwerts [Dan1979] ausführliche Untersuchungen zur Absorption von CO<sub>2</sub> in wässrige Aminlösungen durch. Im Rahmen dieser Arbeiten beschrieb er die Reaktionen von CO<sub>2</sub> mit wässrigen Aminen nach dem Zwitterionen-Mechanismus.



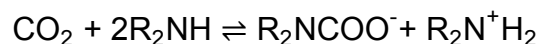
Eine Beschreibung der Absorption von CO<sub>2</sub> in wässrige, tertiäre Aminlösungen erfolgte bei [Don1980]. Seit diesen ersten Arbeiten, die begannen die Reaktionsmechanismen und Prozesse, die den Absorptionsvorgang beschreiben zu untersuchen, sind eine Vielzahl von Untersuchungen auf diesem Gebiet durchgeführt worden.

Zur Ermittlung der mikrokinetischen Parameter der Reaktionssysteme sind außerdem eine Vielzahl von Stoffdaten erforderlich. Der Vergleich unterschiedlicher Quellen [Ver1988][Rin1995] hinsichtlich der Henry-Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in reinem Wasser zeigt nur sehr geringe Unterschiede zwischen den veröffentlichten Daten. Oft werden in erster Näherung diese Stoffdaten auch zur Bestimmung kinetischer Parameter von wässrigen Aminlösungen verwendet. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass gerade die Henry-Löslichkeit deutlich vom verwendeten Amin und dessen Konzentration abhängig ist [Tsa2000]. Vergleichba-

re Untersuchungen wurden auch für die Diffusionskoeffizienten von CO<sub>2</sub> in verschiedenen Aminlösungen durchgeführt [Ko2001]. Ferner ist zu berücksichtigen, dass diese Stoffdaten stark von der CO<sub>2</sub>-Beladung des Waschmittels beeinflusst werden, wie an Hand der Viskositäten und Dichten von unterschiedlich mit CO<sub>2</sub> beladenen Lösungen gezeigt werden konnte [Wei1998].

In einem ersten umfassenden Review [Bla1983] konnte festgehalten werden, dass die Absorption von CO<sub>2</sub> in wässrige Monoethanolamin(MEA)-Lösungen bereits gut untersucht worden ist und der Absorptionsvorgang hinlänglich theoretisch beschrieben werden kann, während andere Amine hinsichtlich ihrer Reaktionsordnung und Reaktionsgeschwindigkeiten noch keine einheitliche Beschreibung erfahren haben.

In neueren Arbeiten wurde in einem weiteren Review [Abo2003] festgehalten, dass die theoretische Beschreibung der Absorption in MEA-Lösungen zwar gut realisierbar ist, die vorliegenden, gemessenen kinetischen Daten jedoch einer erheblichen Streuung unterliegen. Das ist maßgeblich auf ungenaue Stoffdaten und fehlerhafte Annahmen in der zu Grunde liegenden Grenzfläche sowie Grenzflächenturbulenzen zurückzuführen. Darüberhinaus wird hier der Thermolecular Mechanismus beschrieben, welcher die Reaktion des CO<sub>2</sub> mit einem Aminmolekül zum Zwitterion und die anschließende Deprotonierung durch eine Base zum Carbamat in einen konzertierten Reaktionsschritt zusammenfasst.



Neben reinen Aminlösungen werden auch Mischungen aus Aminen und Carbonaten vielfach untersucht [Ast1981][Sav1984][Beh2011][Beh2013a]. Der Vorteil dieser Lösungen liegt in ihrem weniger stark ausgeprägten Degradationsverhalten auf Grund der geringeren, benötigten Aminmenge bei gleicher Aufnahmekapazität (Beladung in mol CO<sub>2</sub> je mol an Amin in der Lösung) durch Zugabe von Carbonaten. Für diese noch komplexeren Systeme werden unterschiedliche Reaktionsmechanismen diskutiert. Einen allgemeinen Vergleich der beiden gängigsten Modelle – Shuttle Mechanismus und homogene Katalyse – beschreibt [Ast1980]. Dabei ist festzuhalten, dass sich diese Mechanismen le-

diglich durch den Einfluss des Stofftransports und damit die Regionen, in denen die Reaktionen in der Flüssigkeit ablaufen, unterscheiden.

Der überwiegende Teil der Arbeiten im Bereich des Zweiphasensystems aus  $\text{CO}_2$  beinhaltenden Gasgemischen und wässrigen Waschlösungen befasst sich vorwiegend mit dem Absorptionsvorgang. Zur Desorption von  $\text{CO}_2$  aus diesen Lösungen gibt es bisher nur sehr wenige kinetische Untersuchungen. Diese zumeist sehr neuen Arbeiten zeigen erste Ansätze zur Untersuchung der  $\text{CO}_2$  Desorptionskinetik aus wässrigen Lösungen. Kierzkowska-Pawlak [Kie2010] [Kie2011] führte bereits einige Untersuchungen zur Desorption von  $\text{CO}_2$  aus wässrigen MDEA und DEA Lösungen durch. Hier wurden jedoch nur wenige Messpunkte, die mit einem Batch-Reaktor aufgenommen wurden, publiziert. Die Messungen wurden bei vergleichsweise hohen Beladungen von 0,7 bis 0,9 mol/mol durchgeführt. In [Ham2012] wurde ein erstes mathematisches Modell zur Beschreibung des Desorptionsvorgangs vorgestellt. Auch hier wurden die einzelnen Messpunkte mit einem Druckreaktor aufgenommen. Jamal [Jam2006a] [Jam2006b] untersuchte die Desorption von  $\text{CO}_2$  aus verschiedenen Aminlösungen in einem Temperaturbereich von 333-378 K. Hierbei betrachtete er einen großen Beladungsbereich von 0,02 bis 0,7 mol/mol.

In einem neueren Review [Pux2009] über insgesamt 76 verschiedene Amine arbeiteten die Autoren einige wenige Amine heraus, die besonders vielversprechende Eigenschaften hinsichtlich ihrer  $\text{CO}_2$ -Kapazität und -Absorptionsgeschwindigkeit haben. Hierbei ist ebenfalls festzuhalten, dass die Performance dieser Amine zum Teil erheblich von Berechnungen mit entsprechenden kinetischen Modellen abweichen, so dass die Autoren gerade bei innovativen Waschmitteln betonen, dass die bisherigen Modelle ihre Performance noch nicht hinreichend genau beschreiben.

Ein Überblick über aktuelle Forschungsprojekte, sowohl im Labor als auch im technischen Maßstab, wird in [Wan2011] gegeben. Ebenfalls werden hier einige vielversprechende Ansätze zur Minimierung des Energiebedarfs des eigentlichen Abscheideprozesses diskutiert. Neben der Entwicklung weiterer Waschmittel umfassen sie auch eine Weiterentwicklung der Integration in den Kraftwerksprozess.



Als Kriterien für die Auswahl einer geeigneten Waschmittelformulierung für Trennprozesse wurden in [Sch1997] folgende Eigenschaften festgelegt.

- Hohe Löslichkeit der abzutrennenden Komponente
- Hohe Selektivität gegenüber der abzutrennenden Komponente
- Einfache Regenerierbarkeit des Absorptionsmittels
- Niedriger Dampfdruck des Absorptionsmittels für minimale Waschmittelverluste
- Geringe Viskosität
- Geringe Korrosivität
- Geringe Toxizität
- Günstiger Preis

### **2.3 Pilot-Anlagen zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung mittels chemischer Absorption**

Aktuell wird weltweit im Rahmen nationaler und internationaler Projekte an Pilotanlagen zur Erprobung wässriger Aminlösungen für den großtechnischen Einsatz der CO<sub>2</sub>-Abscheidung gearbeitet. Ein umfassender Überblick ist in [Wan2011] zu finden. Im Folgenden werden einige ausgewählte Projekte beschrieben.

#### *Luminant carbon management programme*

Das von Prof. G.T. Rochelle geleitete *Luminant carbon management programme* befasst sich mit der Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Rauchgasen. In der Pilotanlage können bei einer Absorber- und Desorberhöhe von knapp 12 m bis zu 3 t CO<sub>2</sub> pro Tag abgeschieden werden. Das abgeschiedene CO<sub>2</sub> wird im Rahmen von „Enhanced Oil Recovery“ (EOR) Prozessen eingespeichert [Roc2010].

International Test Centre (ITC) for CO<sub>2</sub> capture

Das ITC wurde durch die Zusammenarbeit der Universität Regina (Canada) mit einer Auswahl an Industriepartnern gegründet. Das ITC betreibt eine eher kleinere Laboranlage (Abscheideleistung 1 t CO<sub>2</sub> pro Tag) sowie eine semi-kommerzielle Anlage an einem Kraftwerk (Abscheideleistung 4 t CO<sub>2</sub> pro Tag) [Wil2004]. Neben reinen kinetischen Untersuchungen wurden hier auch Langzeit-Degradationsversuche und Korrosionseinflüsse wässriger Aminlösungen auf die Anlagen untersucht.

CASTOR

Das von der EU geförderte CASTOR Projekt startete im Jahr 2004 und hat sich zum Ziel gesetzt die Kosten der CO<sub>2</sub>-Abscheidung im industriellen Maßstab auf ca 20-30 €/t CO<sub>2</sub> zu senken. Im Rahmen dieses Projekts wurde eine Techniksanlage an der Universität Stuttgart mit einer 4 m Absorberkolonne betrieben. Eine weitere Anlage deutlich größerer Dimension (Abscheideleistung 24 t CO<sub>2</sub> pro Tag) wird in Esbjerg, Dänemark betrieben.

### 3. Theoretische Grundlagen

#### 3.1 Ideale Gase und kinetische Gastheorie

Als Gase werden Stoffe innerhalb eines bestimmten Aggregatzustands bezeichnet. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, dass sich die Moleküle relativ zu ihrer eigenen Größe in einem großen Abstand zueinander befinden und sich frei innerhalb des eingenommenen Raumvolumens bewegen können.

Eine einfache Beschreibung liefert das ideale Gasgesetz, dem folgende Annahmen zu Grunde liegen [Wed2004]:

1. Das Gas besteht aus einzelnen Molekülen.
2. Die räumliche Ausdehnung der einzelnen Moleküle ist klein gegenüber der Entfernung der Moleküle untereinander und der Dimensionen des Raumvolumens.
3. Sie bewegen sich frei von Wechselwirkungen durch den Raum, ausschließlich Stöße mit anderen Gasmolekülen und den Wänden sind möglich.
4. Sie füllen das eingenommene Raumvolumen gleichmäßig aus.

Unter Berücksichtigung dieser Annahmen ist eine simple, dennoch in der Realität oft hinreichend präzise Beschreibung von Gasen möglich. Die Berücksichtigung von Stößen der Gasteilchen untereinander und mit den Raumwänden ermöglicht die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts unter den einzelnen Gasmolekülen.

In seiner gängigsten Form wird das ideale Gasgesetz wie folgt geschrieben [Wed2004].

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (3.1.1)$$

Mittels der allgemeinen Gaskonstante  $R$  ist damit die Beschreibung der Abhängigkeiten der Zustandsgrößen Druck, Temperatur, Volumen und Stoffmenge

eines idealen Gases möglich. Gerade im Bereich der Standardbedingungen (1 atm, 25 °C) ist auch die Beschreibung realer Gase in guter Näherung mittels des idealen Gasgesetzes möglich. Zur Berücksichtigung des nicht idealen Verhaltens realer Gase, da in der Realität oftmals weitere Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Gasmolekülen vorliegen und diese auch ein merkliches Eigenvolumen aufweisen, können diese auch mittels der Van-der-Waals-Gleichung beschrieben werden [Atk2008]. Eine weitere, wenn auch in der Praxis nur unwesentliche Verfeinerung wurde von Redlich und Kwong [Red1949] vorgenommen.

$$R \cdot T = \left( p + \frac{a_k}{\sqrt{T} \cdot V_m (V_m + b_k)} \right) \cdot (V_m + b_k) \quad (3.1.2)$$

Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie ist es weiterhin möglich viele Eigenschaften eines Gases zu ermitteln. Diese sind maßgeblich die Geschwindigkeiten der Gasmoleküle, die Teilchendichte, die Stoßzahlen und die mittleren freien Weglängen [Wed2004][Atk2008].

Unter dem Postulat des thermodynamischen Gleichgewichts der Gasmoleküle untereinander ist es möglich die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle zu berechnen. Die gesamte Geschwindigkeitsverteilung innerhalb eines Gases lässt sich mit Hilfe der Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschreiben. Dabei ist diese abhängig von der molaren Masse der Moleküle und der Temperatur. Die mittlere Geschwindigkeit ist wie folgt beschrieben.

$$v = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}} \quad (3.1.3)$$

Im Gegensatz dazu wird die wahrscheinlichste Geschwindigkeit nach (3.1.4) beschrieben.

$$v^\# = \sqrt{\frac{2 \cdot R \cdot T}{M}} \quad (3.1.4)$$

Zur Berechnung der Stoßzahlen ist außerdem die Relativgeschwindigkeit der Gasmoleküle zueinander erforderlich

$$v_{\text{rel}} = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu}} \quad (3.1.5)$$

Mit Hilfe von (3.1.5) ist es schließlich möglich, die Stöße eines einzelnen Gasmoleküls innerhalb eines Zeitintervalls zu berechnen.

$$z = \sqrt{2} \cdot \phi \cdot v_{\text{rel}} \cdot \frac{p}{k \cdot T} \quad (3.1.6)$$

Berücksichtigt man des Weiteren die Teilchendichte innerhalb eines Volumenelements, kann die Gesamtzahl aller Stöße innerhalb dieses Volumen- und eines definierten Zeitelements berechnet werden.

$$z_{11} = 0,5 \cdot z \cdot \frac{n}{V} = \sqrt{0,5} \cdot \phi \cdot v_{\text{rel}} \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (3.1.7)$$

Damit ergibt sich direkt die mittlere freie Weglänge eines Gasmoleküls nach (3.1.8).

$$\lambda = \frac{v_{\text{rel}}}{z} \quad (3.1.8)$$

Neben den Stößen, die die Gasmoleküle untereinander erfahren sind auch noch die Stöße mit Oberflächen von Interesse. Diese lassen sich für ein definiertes Oberflächen- und Zeitelement nach (3.1.9) berechnen.

$$z_w = \frac{p}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot M \cdot R \cdot T} \quad (3.1.9)$$

### 3.2 Allgemeine Reaktionskinetik

Kinetik beschreibt im Allgemeinen einen Teilbereich der physikalischen Chemie, der sich mit der zeitlichen Änderung an einer Reaktion beteiligter Komponenten beschäftigt. Grundsätzlich ist dabei weiterhin zwischen Mikrokinetik und Makrokinetik zu unterscheiden. Dabei beschreibt die Mikrokinetik lediglich die zeitliche Änderung aller Reaktanten einer Reaktion unter Vernachlässigung

weiterer Stoff- und Wärmetransporteffekte. Im Gegensatz dazu werden diese Effekte bei der Makrokinetik ebenfalls berücksichtigt.

Eine experimentell oftmals ermittelte Größe ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Sie gibt an, wie viele Moleküle innerhalb eines Zeitintervalls umgesetzt werden [ $\text{mol s}^{-1}$ ]. Diese gemessene Geschwindigkeit hängt dabei von vielen Faktoren, wie der Temperatur, dem Reaktionsmechanismus und vielfach auch der Makrokinetik ab.

Um die Berechnung von validen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus experimentellen Daten direkt zu gewährleisten, ist es essentiell experimentelle Bedingungen zu wählen, unter denen keine makrokinetischen Effekte das Ergebnis beeinflusst.

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind in Verbindung mit der jeweiligen Reaktionsordnung feste Parameter zur quantitativen Beschreibung der Kinetik einer Reaktion. Im Folgenden werden lediglich die Fälle der 1. und 2. Reaktionsordnung diskutiert, da diese auch in der weiteren Arbeit Verwendung finden. Eine weiterführende Behandlung dieses Themas ist in [Ben1968], [Wed2004] und [Upa2007] zu finden.

### Reaktionskinetik 1. Ordnung

Bei der Reaktionskinetik 1. Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit lediglich abhängig von der Konzentration eines Reaktanten. Im Allgemeinen tritt diese Reaktionsordnung bei radioaktiven Zerfallsprozessen oder katalysierten Reaktionen auf.



Die zeitliche Änderung des Edukts A ergibt sich damit wie folgt:

$$\frac{-dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A \quad (3.2.2)$$

Durch Umformulieren und Variablentrennung erhält man mit  $c_A(t=0)=c_{A,0}$ :

$$\Leftrightarrow \int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = -k_1 \cdot \int_0^t dt \quad (3.2.3)$$

Durch Integration folgt:

$$-k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_{A,0}}{c_A} \quad (3.2.4)$$

Durch Integration von (3.2.3) wird deutlich, dass ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Änderung der Eduktkonzentration  $c_A$  und der Zeit  $t$  vorliegt. Durch Auftragung von  $\ln(c_A)$  ist es möglich, diese Funktion zu linearisieren und aus der Steigung der erhaltenen Gerade direkt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_1$  zu ermitteln.

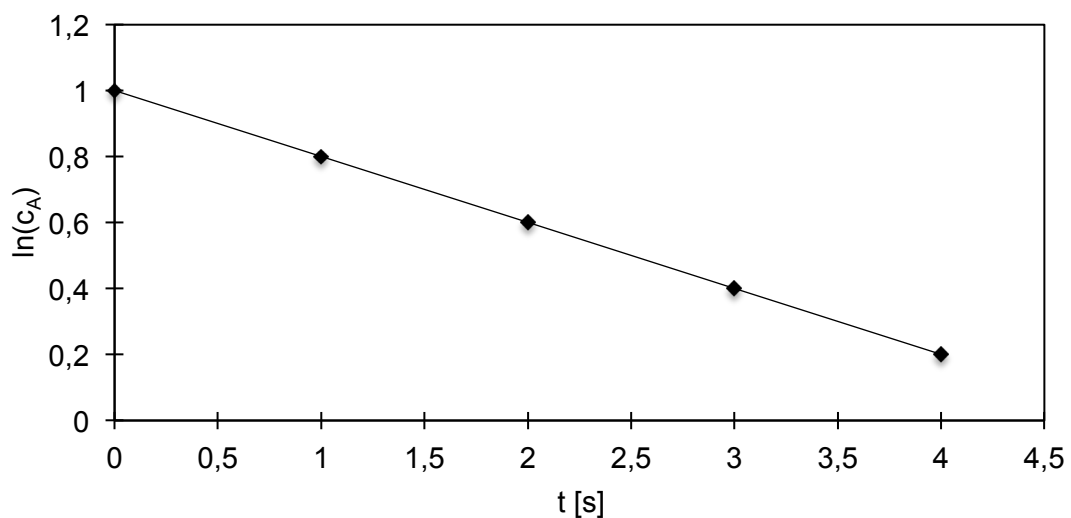


Abbildung 3: Beispielhafte Auftragung von  $\ln(c_A)$  gegen  $t$

### Reaktionskinetik 2. Ordnung

Bei Reaktionen 2. Ordnung hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration zweier Edukte A+B beziehungsweise 2A ab.



Auf Grund des vorliegenden stöchiometrischen Verhältnisses kann die Abnahme der Eduktkonzentrationen  $c_A$  und  $c_B$  als  $c_x$  beschrieben werden. Das aus diesem Zusammenhang resultierende Geschwindigkeitsgesetz entspricht folgendem Ausdruck.

$$\frac{-dc_A}{dt} = \frac{-dc_B}{dt} = k_2 \cdot c_A \cdot c_B \iff \frac{dx}{dt} \cdot k_2 \cdot (c_{A,0} - c_x) \cdot (c_{B,0} - c_x) \quad (3.2.6)$$

Durch Variablentrennung und Integration erhält man hier (3.2.7).

$$k_2 = \frac{1}{t \cdot (c_{A,0} - c_{B,0})} \cdot \ln \left( \frac{c_{B,0} \cdot c_A}{c_{A,0} \cdot c_B} \right) \quad (3.2.7)$$

Für  $A+B = 2 A$  lässt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  direkt durch Auftragung von  $1/c_A$  gegen  $t$  ermitteln. Im Fall unterschiedlicher Eduktkonzentrationen bzw. Edukte ist der gesamte rechte Term aus (3.2.7) gegen  $t$  aufzutragen.

Zu berücksichtigen ist bei solchen Auswertungsmethoden immer, dass auch einer experimentell ermittelten Reaktionsordnung von *zwei* ein erheblich komplexerer Reaktionsverlauf zu Grunde liegen kann. Im Idealfall entsprechen sich jedoch experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstanten („apparent rate constants“) und die tatsächlichen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen. Versuchsparameter sind im Allgemeinen möglichst so einzustellen, dass nur geringe Differenzen zwischen den experimentellen und realen Geschwindigkeitskonstanten vorliegen (der Einfluss der Makrokinetik ist zu minimieren), um eine möglichst hohe Genauigkeit und Richtigkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

### Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik

In der Regel ist eine Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten eines Reaktionssystems mit steigender Temperatur zu beobachten. Als gängige Beschreibung dieses Zusammenhangs hat sich die Arrhenius-Gleichung etabliert [Atk2008], [Wed2004].

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{E_A}{R \cdot T}} \iff \ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (3.2.8)$$

Ihre Herleitung ist in der Stoßtheorie zu finden, nach der sich die Anzahl der Stöße zwischen Molekülen ebenfalls exponentiell mit steigender Temperatur ändert. So kann es weiterhin nur zu einer Reaktion kommen, wenn die beteilig-



ten Reaktanten auch aneinander stoßen. Damit ein Stoß auch zu einer Reaktion führt, muss die Aktivierungsenergie  $E_A$  bei diesem Stoß überwunden werden.

### 3.3 Stoffübergangsmodelle für fluide Medien

Zur Beschreibung des Stoffübergangs einer Komponente zwischen zwei Fluiden Medien existieren verschiedene gängige Modelle. Grundsätzlich ist dabei zu unterscheiden, ob lediglich ein Stoffaustausch zwischen den Phasen erfolgt, oder ob die ausgetauschte Komponente auch noch reaktiv in einer der Phasen umgesetzt wird.

Im Folgenden sollen zunächst die gängigsten, nicht reaktiven Stoffaustauschmodelle beschrieben werden. Im Anschluss erfolgt eine kurze Behandlung der aus Stoffaustausch und chemischer Reaktion resultierenden Makrokinetik.

#### 3.3.1 Diffusion und Stoffübergang ohne chemische Reaktion

Als Diffusion wird ein physikalischer Transportvorgang, basierend auf der thermischen Eigenbewegung der diffundierenden Moleküle, bezeichnet[Atk2008]. Die Triebkraft eines Diffusionsprozesses ist auf Potentialgradienten innerhalb eines betrachteten Volumens zurückzuführen. Diese können auf Konzentrations- oder Temperaturgradienten beruhen. Durch die Diffusion der Moleküle wird ein zeitlicher Abbau dieser Gradienten erzeugt. Die Geschwindigkeit eines konkreten Prozesses ist dabei von Faktoren wie der Temperatur, der Eigenschaften der diffundierenden Spezies (Masse, hydrodynamischer Radius) und der Eigenschaften des Mediums (Dichte, Viskosität) abhängig.

Die quantitative Beschreibung von Stofftransportvorgängen erfolgt im Allgemeinen mittels des Flusses  $J$  [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]. Dabei ist die Diffusionsgeschwindigkeit proportional zum Konzentrationsgradienten entlang des Weges der Diffusion (hier  $dN/dy$ ).

$$j = -D \cdot \frac{dN}{dy} \quad (3.3.1)$$

Die Beschreibung der Proportionalität erfolgt über den Diffusionskoeffizienten. Formel (3.3.1) beschreibt das 1. Fick'sche Gesetz zur Beschreibung des Flusses entlang eines ortsabhängigen Konzentrationsgradienten.

Vom diffusiven ist außerdem der konvektive Stofftransport (Konvektion) zu unterscheiden, welcher auf Konvektion (Strömung) des Mediums, durch das der Transport erfolgt, basiert.

Zur Beschreibung des Stoffübergangs einer Komponente zwischen zwei Fluiden Phasen haben sich maßgeblich folgende Modelle etabliert[Loh2007]:

- Zweifilmtheorie und Grenzschichttheorie
- Penetrationstheorie und Oberflächenerneuerungstheorie

### 3.3.1.1 Zweifilmtheorie

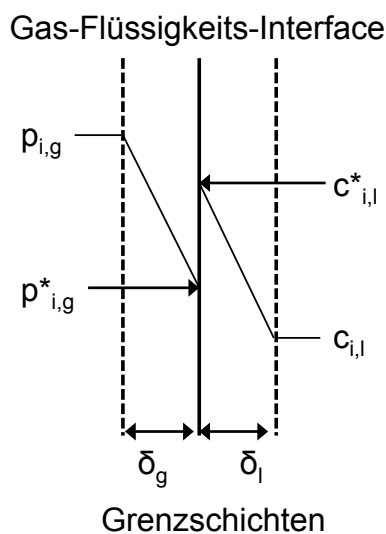


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Zweifilmtheorie

Bei der Zweifilmtheorie[Lew1924] erfolgt die Annahme, dass sich an der Grenze zwischen zwei Fluiden (hier Gas und Flüssigkeit) jeweils eine laminare Grenzschicht ausbildet, in der kein konvektiver Stofftransport stattfindet [Bae2002]. Die Kerne der Phasen sind jeweils ideal durchmischt ( $p_{i,g}$  und  $c_{i,l}$  sind konstant), so dass ein Stofftransportwiderstand ausschließlich in den Grenzschichten vorliegt. In diesen kann ausschließlich diffusi-

ver Stofftransport erfolgen. Dieser erfolgt im Wesentlichen senkrecht zur Grenzfläche. Unter Gleichgewichtsbedingungen können die Grenzflächenkonzentrationen für wässrige Systeme direkt mittels des Henry-Gesetzes bestimmt werden.

$$c_i^* = K_H \cdot p_i^* \quad (3.3.2)$$

Dieses beschreibt die Proportionalität zwischen Gleichgewichtspartialdruck und Gleichgewichtskonzentration über den temperaturabhängigen Henrykoeffizienten. Sind die Konzentrationsgradienten und Diffusionskoeffizienten bekannt, so können aus experimentell ermittelten Diffusionsströmen die modellhaften Schichtdicken der Grenzschichten nach (3.3.3) berechnet werden.

$$j = \frac{D}{\delta} \cdot \Delta c \quad (3.3.3)$$

Für den Stofftransport zwischen zwei Phasen gilt die Annahme eines stationären Zustands. Somit sind die Diffusionsstromdichten in den Grenzschichten beider Phasen identisch. Damit ergeben sich für den Stofftransport durch die Grenzschichten folgende Zusammenhänge.

$$j_{i,g} = k_{i,g} \cdot \frac{(p_{i,g} - p_{i,g}^*)}{R \cdot T} \quad (3.3.4)$$

$$j_{i,l} = k_{i,l} \cdot (c_{i,l}^* - c_{i,l}) \quad (3.3.5)$$

Mit Hilfe des Henry'schen Gesetzes ist es ist es ferner möglich, diese experimentell nur schwer bestimmbaren Gleichgewichtskonzentrationen in (3.3.4) und (3.3.5) zu eliminieren. In Abhängigkeit der Verteilung des Gesamtstofftransportwiderstands (maßgeblich gas- oder flüssigkeitsseitige Stofftransportlimitierung) können die Stoffstromdichten wie folgt beschrieben werden[Bae2002].

$$j_i = \frac{1}{\frac{1}{k_{i,l}} + \frac{R \cdot T}{k_{i,g}}} \left( \frac{p_{i,g}}{k_H} - c_{i,l} \right) \quad (3.3.6)$$

$$j_i = \frac{1}{\frac{1}{k_{i,g}} + \frac{k_H}{R \cdot T \cdot k_{i,l}}} \left( \frac{p_{i,g} - k_H \cdot c_{i,l}}{R \cdot T} \right) \quad (3.3.7)$$

Zu berücksichtigen ist bei der Zweifilmtheorie, dass sie eine sehr starke Vereinfachung der tatsächlichen hydrodynamischen Vorgänge an der Grenze zweier fluider Phasen vornimmt. So stellen die Schichtdicken reine Modellparameter dar. Dennoch findet die Zweifilmtheorie praktische Anwendung bei der von Ab-

sorption, Desorption und Extraktion, die sie oftmals hinreichend genau beschreiben kann.

Eine Erweiterung der Zweifilmtheorie stellt die Grenzschichttheorie dar. In ihr wird neben der Diffusion senkrecht zum Interface auch noch eine Konzentrationsänderung entlang des Interfaces berücksichtigt.

### 3.3.1.2 Penetrationstheorie und Oberflächenerneuerungstheorie

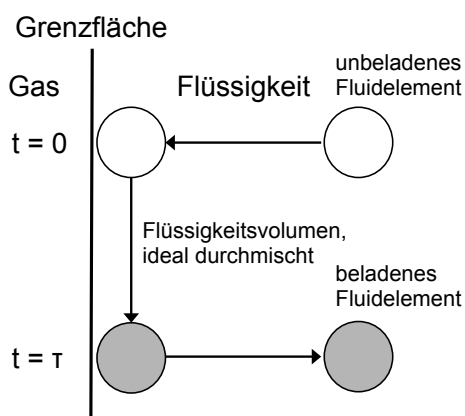


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Penetrationstheorie, nach [Krau2012]

Im Gegensatz zur Filmtheorie setzen Penetrations- und Oberflächenerneuerungstheorie keinen stationären Stofftransport mehr voraus. Dies ist vor allem für Anwendungen interessant, bei denen die Phasen nur so kurz miteinander in Kontakt sind, dass sich kein lokales Gleichgewicht einstellen kann. Hier wird nicht von laminaren Schichten am Interface zwischen den Phasen ausgegangen, sondern von einer turbulenten Durchmischung beider Phasen.

Durch diese Durchmischung werden einzelne Fluidelemente in Kontakt mit der anderen Phase gebracht, durch den sich die Konzentration der zu transportierenden Komponente an- bzw. abreichert. Nach einer definierten Kontaktzeit verlässt das Fluidelement die Grenzfläche und wird wieder in das Innere der Phase transportiert, wo es sich wieder vollständig mit diesem vermischt.

Eine Erweiterung der Penetrationstheorie von Higbie[Hig1935] stellt die Oberflächenerneuerungstheorie von Danckwerts[Dan1951] dar. Hier wird anstelle einer definierten Verweilzeit aller Fluidelemente an der Phasengrenze eine Verweilzeitverteilung einzelner Elemente an der Grenzfläche angenommen. Auf diese Weise sollen Wechselwirkungen der Fluidelemente untereinander berücksichtigt werden. Die große Schwierigkeit beider Modelle liegt darin, dass die Kontaktzeiten der Fluidelemente nicht bekannt sind und die Modelle daher nur begrenzt Anwendung in der praktischen Beschreibung von Stoffaustauschprozessen finden.

### 3.3.2 Stoffübergang mit chemischer Reaktion

Im Gegensatz zur reinen Physisorption, bei der das Sorptiv nur auf Grund von Löslichkeitsunterschieden in den beteiligten fluiden Phasen in einer der Phasen angereichert werden kann, findet bei der Chemisorption ebenfalls eine chemische Reaktion in einer der Phasen statt. Hier gilt, dass die Exothermie von Chemisorptionsprozessen in der Regel deutlich größer ist als die von reinen Physisorptionsprozessen, da neben der Solvatationsenthalpie ebenfalls die Reaktionsenthalpie der stattfindenden chemischen Reaktion frei wird. Der Einfluss der chemischen Reaktion auf die effektive Stoffübergangsgeschwindigkeit wird durch die Hatta-Zahl ausgedrückt, welche allgemein wie folgt definiert ist:

$$Ha = \frac{\text{Reaktionsgeschwindigkeit ohne Stofftransporthemmung}}{\text{reine Stoffübergangsgeschwindigkeit}} \quad (3.3.8)$$

Bzw. exakter:

$$Ha = \frac{1}{k_{i,l}} \sqrt{\frac{2}{n_{Rkt}+1}} \cdot k_{n_{Rkt}} \cdot c_{i,l}^{n_{Rkt}-1} \cdot D_{i,l} \quad (3.3.9)$$

Prinzipiell ergeben sich zwei Grenzfälle für das Verhältnis aus Reaktions- und Stoffübergangsgeschwindigkeit. Bei sehr langsamen Reaktionen ist der Stoffübergang kaum von der chemischen Reaktion beeinflusst, so dass die chemische Umsetzung der Reaktanten ausschließlich im Kern der flüssigen Phase erfolgt. Hier kann die Beschreibung in erster Näherung durch einen rein physikalischen Absorptionsprozess mit anschließender chemischer Reaktion erfolgen. In diesem Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein, wodurch die Hatta-Zahl gegen null strebt.

Bei sehr schnellen Reaktionen erfolgt die Umsetzung der Reaktanten vollständig in der Grenzschicht zwischen den beiden Phasen und führt zu einer erheblichen Steigerung der effektiven Stoffübergangsgeschwindigkeit. In diesem Fall nimmt die Hatta-Zahl größere Werte im Bereich von drei (schnelle Reaktion) oder höher (momentane Reaktion) an.

Es werden insgesamt acht verschiedene Fälle für den Einfluss einer chemischen Reaktion auf den Stoffübergang einer Komponente beschrieben [Lev1999]. In allen Fällen wird der Transport der Komponente  $i$  und ihre

Umsetzung mit der Komponente j in der flüssigen Phase betrachtet. Im Folgenden werden nur die Fälle mit einer signifikanten Abnahme der weniger flüchtigen Komponente j in der flüssigen Phase beschrieben. Für alle Fälle existiert die jeweilige Entsprechung mit einer annähernd konstanten Konzentration der Komponente j, so dass nur der Stofftransport der flüchtigeren Komponente i ausschlaggebend ist.

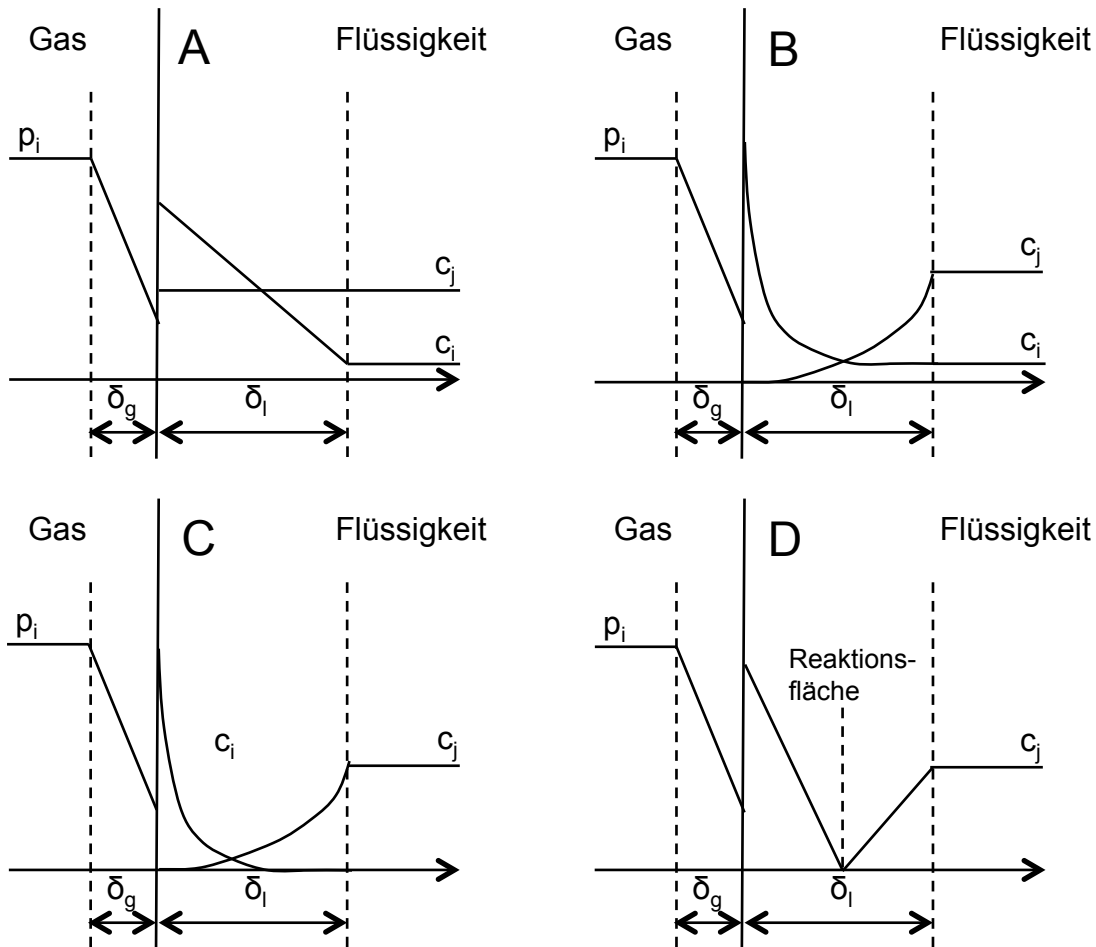


Abbildung 6: Schematische Darstellung von 4 ausgewählten Fällen nach [Lev1999]

Die hier dargestellten Fälle lassen sich wie folgt beschreiben:

Fall A: sehr langsame Reaktion mit deutlicher Stofftransportlimitierung in beiden Phasen;  $Ha < 0,3$

Fall B: mittlere Reaktionsgeschwindigkeit mit Reaktion in der Grenzschicht und im Kern der flüssigen Phase;  $0,3 < Ha < 3$

Fall C: schnelle Reaktion mit signifikanter Konzentrationsabnahme der Komponente j;  $Ha > 3$

Fall D: momentane („instantaneous reaction“) Reaktion mit signifikanter Konzentrationsabnahme der Komponente j;  $Ha \gg 3$

Betrachtet man nun die beiden Grenzfälle einer sehr langsamen und einer sehr schnellen Reaktion, ergeben sich folgende Beschreibungen.

Bei einer sehr langsamen Reaktion läuft diese maßgeblich im Inneren der Flüssigkeit ab. Unter Gleichgewichtsbedingungen entspricht der Stoffstrom der Absorption der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{\text{eff}}$ :

$$r_{\text{eff}} = k_{l,i} \cdot (c_{i,l}^* - c_{i,l}) \quad (3.3.10)$$

Liegt Edukt j im großen Überschuss vor, kann dessen Konzentration als konstant angenommen werden (s. Fall A). Damit erhält man [Bae2002]:

$$r_{\text{eff}} = k_{n_{\text{Rkt}}} \cdot c_{j,l}^{n_{\text{Rkt}}-1} \quad (3.3.11)$$

Durch Gleichsetzen von (3.3.10) und (3.3.11) ergibt sich dann:

$$j \cdot A = r_{\text{eff}} = \frac{1}{\frac{1}{k_{l,i} \cdot a} + \frac{1}{k_{n_{\text{Rkt}}} \cdot c_j^{n_{\text{Rkt}}-1}}} \cdot c_{i,l}^* \quad (3.3.12)$$

Unter Gleichgewichtsbedingungen lässt sich dann die unbekannte Interfacekonzentration mit Hilfe des Henry-Gesetzes ermitteln.

Für den Fall einer sehr schnellen Reaktion erfolgt die Betrachtung eines differentiellen Volumenelements innerhalb der Grenzschicht. Die Stoffbilanzen dieses Elements lauten im stationären Zustand:

$$D_{i,l} \frac{d^2 c_{i,l}}{dy^2} - k_2 \cdot c_i \cdot c_j = 0 \quad (3.3.13)$$

$$D_{i,l} \frac{d^2 c_{j,l}}{dy^2} - k_2 \cdot c_i \cdot c_j = 0 \quad (3.3.14)$$

Mit den sich aus den Konzentrationsprofilen ergebenden Randbedingungen

$$y = 0 ; c_i = c_{i,l}^* ; c_j = c_{j,l}$$

$$y = \delta_l ; c_i = c_{i,l} ; c_j = c_{j,l}$$

kann (3.3.13) mittels Integration zwischen den Grenzen  $y=0$  und  $y=\delta_l$  gelöst werden.

$$c_i = C_1 \cdot \cosh\left(Ha \cdot \frac{y}{\delta_l}\right) + C_2 \cdot \sinh\left(Ha \cdot \frac{y}{\delta_l}\right) \quad (3.3.15)$$

Substitution der Integrationskonstanten liefert:

$$c_i = \frac{c_{i,l}^* \cdot \sinh\left[Ha \cdot \left(1 - \frac{y}{\delta_l}\right)\right] + c_{i,l} \cdot \sinh\left(Ha \cdot \frac{y}{\delta_l}\right)}{\sinh(Ha)} \quad (3.3.16)$$

Weiterhin gelten:

$$r_{\text{eff}} = j \cdot A = -D_{i,l} \cdot A \cdot \left(\frac{dc_i}{dy}\right)_{y=0} \quad (3.3.17)$$

$$k_{i,l} = \frac{D_{i,l}}{\delta_l} \quad (3.3.18)$$

Somit kann man (3.3.16) und (3.3.17) zusammenfassen zu:

$$r_{\text{eff}} = \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \cdot \left(1 - \frac{c_{i,l}}{c_{i,l}^*} \cdot \frac{1}{\cosh(Ha)}\right) \cdot k_{i,l} \cdot A \cdot c_{i,l}^* \quad (3.3.19)$$

Unter der Annahme eines gaseitigen Konzentrationsgradienten lässt sich ebenfalls folgender Zusammenhang formulieren:

$$r_{\text{eff}} = A \cdot \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \cdot \frac{p_{i,g} - \frac{K_H \cdot c_{i,l}}{\cosh(Ha)}}{\frac{RT}{k_{1,g}} + \frac{K_H \cdot \tanh(Ha)}{k_{i,l} \cdot Ha}} \quad (3.3.20)$$



Geht dabei die Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Reaktion gegen null, wobei auch die Hatta-Zahl gegen null strebt, liegt der Fall der physikalischen Absorption vor (s. Kapitel 3.3.1). Bei sehr schnellen Reaktionen hingegen,  $Ha > 3$ , ergibt sich für die effektive Stoffübergangsgeschwindigkeit folgender Zusammenhang [Bae2002]:

$$r_{\text{eff}} = A \cdot \frac{p_{i,g}}{\frac{RT}{k_{1,g}} + \frac{K_H}{k_{i,l} \cdot Ha}} \quad (3.3.21)$$

Aus (3.3.21) wird deutlich, dass der Partialdruck der Komponente  $i$  die Triebkraft des Stoffübergangsprozesses ausmacht. Weiterhin gilt, dass die chemische Reaktion den flüssigkeitsseitigen Stoffübergang um den Faktor der Hatta-Zahl beschleunigt.

### 3.4 Reaktionen von $\text{CO}_2$ in wässrigen Lösungen

Im Folgenden werden die bei der technischen Anwendung chemischer Absorptionsverfahren auf Basis wässriger Aminlösungen zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus Gasgemischen stattfindenden Reaktionen beschrieben.

#### 3.4.1 Reaktionen von $\text{CO}_2$ in reinem Wasser und Basen

Unter Standardbedingungen erfolgt maßgeblich physikalische Absorption von  $\text{CO}_2$  in reines Wasser. Nur sehr geringe Mengen des absorbierten  $\text{CO}_2$  reagieren in der Lösung mit Hydroxidionen, welche durch die Autoprotolyse des Wassers gebildet werden (Rkt. (1)), zu Hydrogencarbonat (Rkt. (2)). Alternativ ist auch die Reaktion mit Wassermolekülen direkt möglich (Rkt. (3)) [Rie2007].



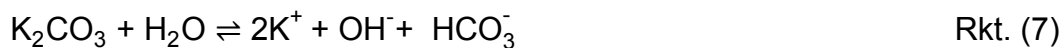
In stärker alkalischen Lösungen ist durch die Verschiebung von Rkt. (2) hin zur Produktseite eine erhöhte CO<sub>2</sub>-Löslichkeit festzustellen. In sehr stark alkalischen Lösungen liegt das gelöste CO<sub>2</sub> sogar als reines Carbonat vor.



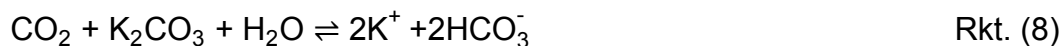
Durch Zugabe von Basen wird Rkt. (2) dominierend [Pin1956], wobei das CO<sub>2</sub> auch hier hauptsächlich als Carbonat in Lösung vorliegt.



Durch Zugabe von Carbonaten kann eine erhebliche Erhöhung des pH-Werts der Lösung erreicht werden, so dass über Rkt. (2) eine deutlich größere Menge an CO<sub>2</sub> pro Lösungsmittelvolumen absorbiert werden kann.



In Summe ergibt sich aus Rkt. (2), (6) und (7) Folgendes:

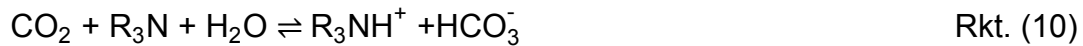


Aus Rkt. (8) ergibt sich damit eine Stöchiometrie von 1:1 für CO<sub>2</sub>:Carbonat. Unter Verwendung von Carbonaten sind damit deutlich höhere Beladungen als mit reinem Wasser zu erreichen. Ihre Absorptionsgeschwindigkeit hingegen wird nur unmerklich beschleunigt [Beh2011][Beh2013a].

Darüberhinaus können tertiäre Amine als Basen bei der CO<sub>2</sub>-Absorption in wässrige Lösungen dienen. Die ablaufenden Reaktionen verlaufen gemäß [Rin1995] wie folgt.



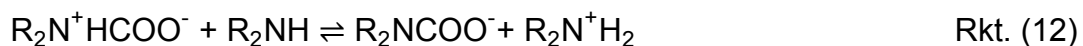
In wässriger Lösung folgt somit:



Damit ergibt sich auch für die Reaktion eines tertiären Amins mit  $\text{CO}_2$  ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:1 für die beiden Edukte.

### 3.4.2 Reaktionen von $\text{CO}_2$ mit primären und sekundären Aminen

Im Allgemeinen lassen sich die reversiblen Reaktionen von  $\text{CO}_2$  mit primären und sekundären Aminen gemäß folgender Gleichgewichte beschreiben [Bla1983][Dan1979].



Rkt. (11) beschreibt dabei die Reaktion des  $\text{CO}_2$  mit dem Amin unter Bildung eines Zwitterions (Zwitterionen-Mechanismus). Nach Rkt. (12) kann dieses in Verbindung mit einer weiteren Base oder Amins zum entsprechenden Carbamat weiterreagieren. Damit ergibt sich in Summe aus Rkt. (11) und Rkt. (12) eine Stöchiometrie von 2:1 für das Verhältnis aus Amin zu absorbiertem  $\text{CO}_2$ . Neben diesem Reaktionsverlauf über das Zwischenprodukt eines Zwitterions wird ebenfalls ein konzertierter Mechanismus („thermolecular mechanism“) ohne Bildung des Zwitterions diskutiert [Jam2003].



Dieser wird auch durch theoretische Untersuchungen von [DaS2004] unterstützt, nach denen kein Energieminimum für das Zwitterion einiger Amine gefunden werden kann.

Weiterhin kann das Amin ebenfalls durch Deprotonierung des Lösungsmittels Wasser als Base fungieren.



Das nach Rkt. (13) gebildete Carbamat kann anschließend durch Wasser oder (bei sehr hohen pH-Werten) Hydroxidionen hydrolysiert werden.



Das so regenerierte Amin kann erneut nach Rkt. (11) mit  $\text{CO}_2$  unter Bildung eines Zwitterions reagieren. Durch die Carbamathydrolyse sind damit auch Beladungen größer als 0,5 für primäre und sekundäre Amine in Abhängigkeit der Carbamatstabilität möglich.

### 3.5 Beschreibung von Füllkörper- und Packungskolonnen



Abbildung 7: Darstellung eines Füllkörperelements [Sul2014a]

Für Zweiphasenprozesse wie Absorption, Destillation, Rektifikation und Flüssig/Flüssig-Extraktion werden entsprechende Apparate mit großer Stoffaustauschfläche und niedrigem Druckverlust benötigt. In der Regel werden in diesen Apparaten die beiden fluiden Phasen (Gas-Flüssigkeit / Flüssigkeit-Flüssigkeit) im Gegenstrom aneinander vorbeigeleitet, um einen möglichst guten Stoff- und Wärmeaustausch zu gewährleisten.

Neben den in der Vergangenheit oftmals verwendeten Bodenkolonnen

haben Apparate mit modernen Füllkörpern oder Packungen erheblich an Be-

deutung gewonnen [Mac2003]. Für den technischen Einsatz solcher Kolonnen ist es wichtig, über verlässliche Methoden zur Vorhersage des stattfindenden Stoffaustauschs und der Hydrodynamik innerhalb der Kolonne zu verfügen. Im Folgenden werden einige Grundlagen zur Beschreibung von Füllkörper und Packungskolonnen zur Auslegung für den großtechnischen Einsatz gegeben (nach [Bil1995] und [Mac2003]).

Wichtige Größen zur Charakterisierung einer Kolonnenpackung sind die spezifische Oberfläche  $a$

$$a = \frac{\text{Packungsoberfläche}}{\text{Packungsvolumen}} = \frac{A_P}{V_P} \quad (3.5.1)$$

und die Porosität  $\varepsilon$ .

$$\varepsilon = \frac{\text{Lückenvolumen der Packung}}{\text{Gesamtvolumen}} \quad (3.5.2)$$

Weiterhin wird der Kolonnenholdup  $h_l$ , also das Volumen an Flüssigkeit im Kolonnenvolumen allgemein nach (3.5.3) beschrieben.

$$h_l = \frac{\text{Flüssigkeitsvolumen}}{\text{Kolonnenvolumen}} \quad (3.5.3)$$

Zu unterscheiden sind hier der dynamische (Flüssigkeitsinhalt während des Betriebs in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen) und statische Holdup (Flüssigkeitsinhalt nach Betrieb durch Adhäsions- und Kapillarkräfte).

Dabei ist eine möglichst hohe spezifische Oberfläche ausschlaggebend für die Trennleistung einer Packung. Zur Berücksichtigung der tatsächlichen Benetzung einer Packung verwendet man die hydraulische Oberfläche  $a_h$ .

Die Charakterisierung des Einflusses der Gas und Flüssigkeitsströmung innerhalb der Kolonne erfolgt über die Gas- bzw. Flüssigkeitsbelastung.

$$F_g = v_g \cdot \sqrt{\rho_g} \quad (3.5.4)$$

$$F_l = \frac{\dot{V}_l}{A_{Kol}} \quad (3.5.5)$$

An Hand dieser Größen ist es möglich, mit Hilfe empirischer Untersuchungen das Stau- und Flutverhalten einer bestimmten Packung unter einer gegebenen Kolonnengeometrie zu beschreiben.

So kann für die Kolonnenauslegung sichergestellt werden, dass unter gegebenen Parametern kein signifikantes Aufstauen an Flüssigkeit (Zunahme des Druckverlusts mit zunehmender Gasbelastung) und kein Fluten der Kolonne (Austrag von Flüssigkeit am Kopf der Kolonne unter rapide ansteigendem Druckverlust) auftritt.

Eine mathematische Beschreibung des dynamischen Holdups in einer Kolonne kann allgemein gemäß (3.5.6) erfolgen.

$$h_l = 2,2 \cdot \left(\frac{Fr}{Re}\right)^{1/3} + 1,8 \cdot Fr^{1/3} \quad (3.5.6)$$

Dabei gibt die Reynolds-Zahl das Verhältnis aus Trägheits- zu Zähigkeitskräften an und ist hier definiert als:

$$Re = \frac{F_l}{a \cdot \frac{\eta_l}{\rho_l}} \quad (3.5.7)$$

Des Weiteren gibt die Froude-Zahl das Verhältnis aus Trägheits- zu Schwerkraft an.

$$Fr = \frac{F_l^2 \cdot a}{g} \quad (3.5.8)$$

Die Berechnung der hydraulischen Oberfläche kann ebenfalls unter Verwendung dieser Kennzahlen erfolgen. Für einen Bereich niedriger Reynolds-Zahlen bei  $Re < 5$  gilt:

$$\left(\frac{a_h}{a}\right) = C_h \cdot Re^{0,15} \cdot Fr^{0,1} \quad (3.5.9)$$

Dabei ist  $C_h$  eine packungsspezifische Konstante, welche für strukturierte Packungen des Typs X den Wert 0,554 [Bil1995] annimmt.

Unter Berücksichtigung der hydraulischen Oberfläche der Packung ist ebenfalls der reale Holdup in der Packungskolonie ermittelbar:

$$h_{l,\text{real}} = h_l \cdot \left(\frac{a_h}{a}\right)^{2/3} \quad (3.5.10)$$

## 4. Experimentelles

Nachfolgend werden die verwendeten apparativen Aufbauten für die experimentellen Untersuchungen im Labor und die zur Auswertung verwendeten Methoden beschrieben.

Danach erfolgt eine kurze Beschreibung der ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit betriebenen mobilen Technikumsanlage zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung in einem Steinkohlekraftwerk.

### 4.1 Laborarbeiten

Für die Untersuchung der Waschmittel wurden im Labor zwei unterschiedliche Reaktoren verwendet.

Die Charakterisierung der Ab- und Desorptionsgeschwindigkeit erfolgte mit Hilfe eines Fallfilmreaktors, welcher in vergleichbarer Form auch oft in der Literatur diskutiert wird.

Die Untersuchung thermodynamischer Größen wie Wärmekapazitäten und Desorptionseenthalpien wurde mit Hilfe eines quasi adiabaten Kalorimeters durchgeführt.

#### 4.1.1 Fallfilmreaktor

##### 4.1.1.1 Aufbau

Der Fallfilmreaktor wird zur Untersuchung der CO<sub>2</sub>-Absorption an einer genau definierten laminaren Flüssigkeitsoberfläche verwendet. In der folgenden Abbildung lässt sich der schematische Aufbau in drei Unterkategorien aufteilen.

- Grün: Gasdosierung und Analytik
- Blau: Flüssigkeitsdosierung
- Schwarz: Reaktor und Reaktorthmostatisierung



Zur Untersuchung eines Ab- bzw. Desorptionsvorgangs wird der Reaktor mit einem vorgegebenen Volumenstrom einer Gasatmosphäre mit definierter Zusammensetzung durchströmt.

Durch Analyse der Gaszusammensetzung nach dem Kontakt mit der Flüssigkeit und bei bekanntem Volumenstrom lässt sich direkt die absorbierte Menge an  $\text{CO}_2$  bestimmen.

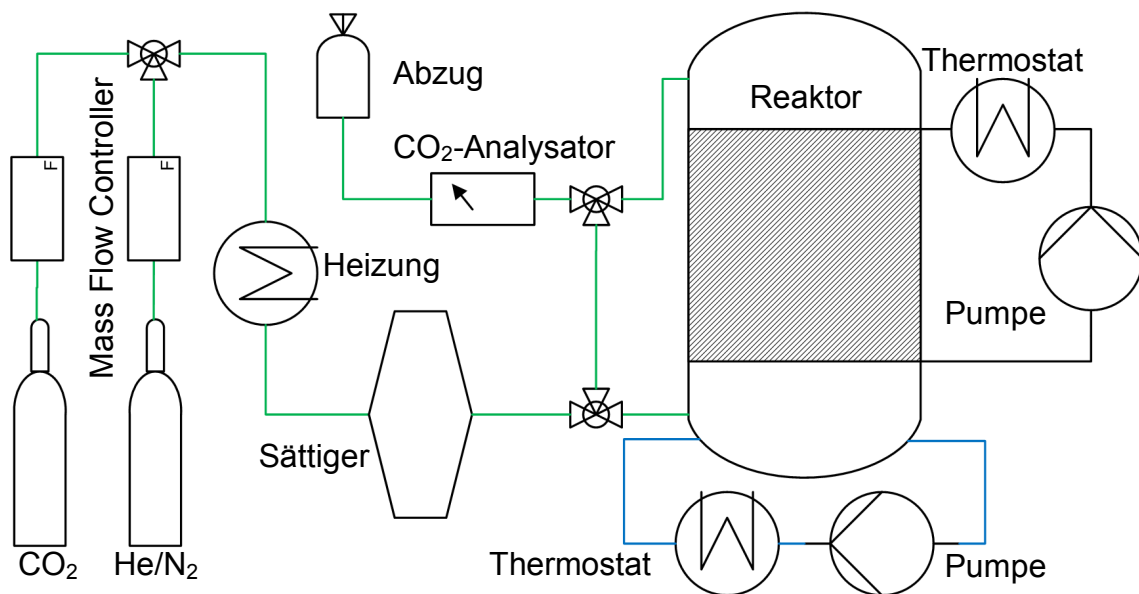


Abbildung 8: Schematischer Aufbau des Fallfilmreaktors

Die Kalibration des  $\text{CO}_2$ -Analysators kann durch einen Bypass des Gasgemischs, vorbei am Reaktor, erfolgen. Die Analyse des  $\text{CO}_2$ -Anteils in der Gasphase erfolgt mittels eines NDIR-Analysators (Nicht Dispersiver Infrarot Analysator). Dieses Analyseverfahren bietet den Vorteil, auch mit vergleichsweise niedrigen Volumenströmen und innerhalb eines dynamischen Bereichs von 0-30 Vol.-%  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen verlässlich messen zu können.

Zur Durchführung von Absorptionsversuchen wird eine Helium- bzw. Stickstoffatmosphäre mit einem  $\text{CO}_2$ -Volumenanteil von 5-30 Vol.-% verwendet. Die Durchführung von Desorptionsversuchen erfolgt unter Verwendung einer reinen Helium- oder Stickstoffatmosphäre. Alle Versuche können bei einem Gasvolumenstrom von 20-100 L/h durchgeführt werden.

Vor Einleitung des Gasgemisches in den Reaktor wird es auf die jeweilige Versuchstemperatur aufgeheizt und bei dieser Temperatur mit Wasser gesättigt, um Verdampfungs- und Kondensationseinflüsse an der Filmoberfläche zu minimieren. Nach der Gasanalyse wird das Gasgemisch zu einem Abzug geleitet.

Innerhalb des Reaktors befindet sich ein Edelstahlzylinder, durch dessen Inneres die ebenfalls auf die jeweilige Versuchstemperatur temperierte Flüssigkeit nach oben gepumpt wird. Beim Herabfließen an der Außenseite des Zylinders bildet sich ein durch die Geometrie des Zylinders genau definierter Flüssigkeitsfilm aus, der als Interface für die Gas-Flüssigkeits-Untersuchungen dient. Am Fuß des Zylinders wird die Flüssigkeit aufgefangen und erneut im Kreislauf durch den Zylinder gepumpt.

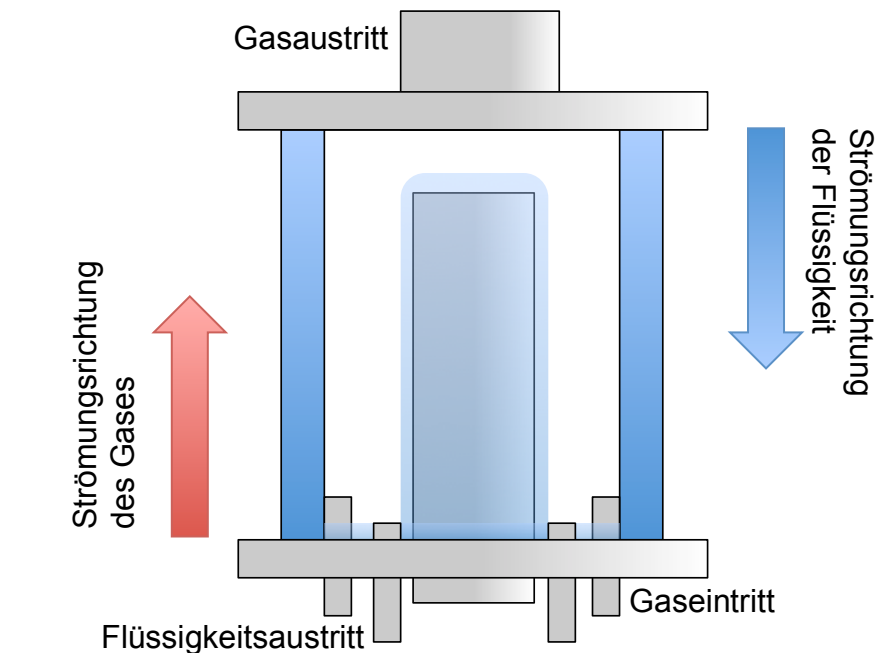


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Fallfilmreaktors, Reaktionsraum

In Abbildung 9 ist eine schematische Darstellung des eigentlichen Fallfilmreaktors des zuvor beschriebenen Versuchsaufbaus dargestellt. Der Reaktor selbst besteht aus zwei Glaszylindern, welche zwischen zwei Edelstahlflanschen fixiert sind. Der Zwischenraum der Glaszylinder dient dabei der Thermostatisierung des Reaktionsraums.

Tabelle 1: Parameter des Fallfilmreaktors

Parameter	Wert
$d_{\text{Reaktor}}$	0,030 m
$d_{\text{Zylinder}}$	0,020 m
$h_{\text{Zylinder}}$	0,096 m
$\dot{V}_g$	$1,391 - 2,784 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
$\dot{V}_l$	$0,873 - 9,675 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

Die vorherige Tabelle fasst die auswertungsrelevanten Daten des Fallfilmreaktors zusammen.

#### 4.1.1.2 Auswertung

Bei bekanntem Volumenstrom und definierter Gaszusammensetzung ist die in den Reaktor eingeleitete Stoffmenge der reaktiven Komponente  $i$  (hier  $\text{CO}_2$ ) bekannt.

$$x_{i,\text{in}} = \frac{n_{i,\text{in}}}{n_{i,\text{in}} + n_{j,\text{in}}} \quad (4.1.1)$$

Analog ergibt sich für die Gaszusammensetzung nach dem Reaktoraustritt unter der Voraussetzung, dass lediglich  $\text{CO}_2$  absorbiert wurde (Komponente  $j$  ist inert, hier Stickstoff oder Helium).

$$n_{j,\text{out}} = n_{j,\text{in}} \quad (4.1.2)$$

$$x_{i,\text{out}} = \frac{n_{i,\text{out}}}{n_{i,\text{out}} + n_{j,\text{out}}} \leftrightarrow n_{i,\text{out}} = \frac{x_{i,\text{out}} \cdot n_{j,\text{in}}}{(1 - x_{i,\text{out}})} \quad (4.1.3)$$

Weiterhin gilt unter Berücksichtigung des Abscheidegrads  $\omega$ :

$$x_{i,\text{out}} = (1 - \omega) \cdot x_{i,\text{in}} \quad (4.1.4)$$

Durch Substitution von (4.1.4) in (4.1.3) erhält man:

$$n_{i,\text{out}} = \frac{(1 - \omega) \cdot x_{i,\text{in}} \cdot n_{j,\text{in}}}{(1 - ((1 - \omega) \cdot x_{i,\text{in}}))} \quad (4.1.5)$$

Die zu ermittelnde Menge an absorbiertem  $\text{CO}_2$  ist definiert als:

$$n_{i,\text{abs}} = n_{i,\text{in}} - n_{i,\text{out}} \quad (4.1.6)$$

Durch Einsetzen von (4.1.5) in (4.1.6) ergibt sich letztlich:

$$n_{i,abs} = n_{i,in} - \left[ \frac{(1 - \omega) \cdot x_{i,in}}{(1 - ((1 - \omega) \cdot x_{i,in}))} \right] \quad (4.1.7)$$

Da das Gas-Flüssigkeits-Interface durch die Zylindergeometrie vorgegeben ist, kann die Stoffstromdichte wie folgt berechnet werden.

$$J_{i,abs} = \frac{n_{i,abs}}{\Delta t \cdot A_{Interface}} \quad (4.1.8)$$

Die Beschreibung der Partialdruckabnahme innerhalb des Reaktors durch die Absorption wird mittels des mittleren, logarithmischen Partialdrucks beschrieben.

$$\bar{p}_i = \frac{p_{i,in} - p_{i,out}}{\ln \left( \frac{p_{i,in}}{p_{i,out}} \right)} \quad (4.1.9)$$

Zur Normierung auf den jeweils vorliegenden Partialdruck kann die Stoffstromdichte auch in Form der Massentransferrate nach (4.1.10) beschrieben werden.

$$r_{i,abs} = \frac{J_{i,abs}}{\bar{p}_i} \quad (4.1.10)$$

Folgende Abbildung zeigt eine exemplarische Absorptionsmessung einer 4,91 molaren MEA-Lösung (30 mass.-%) bei 40 °C.

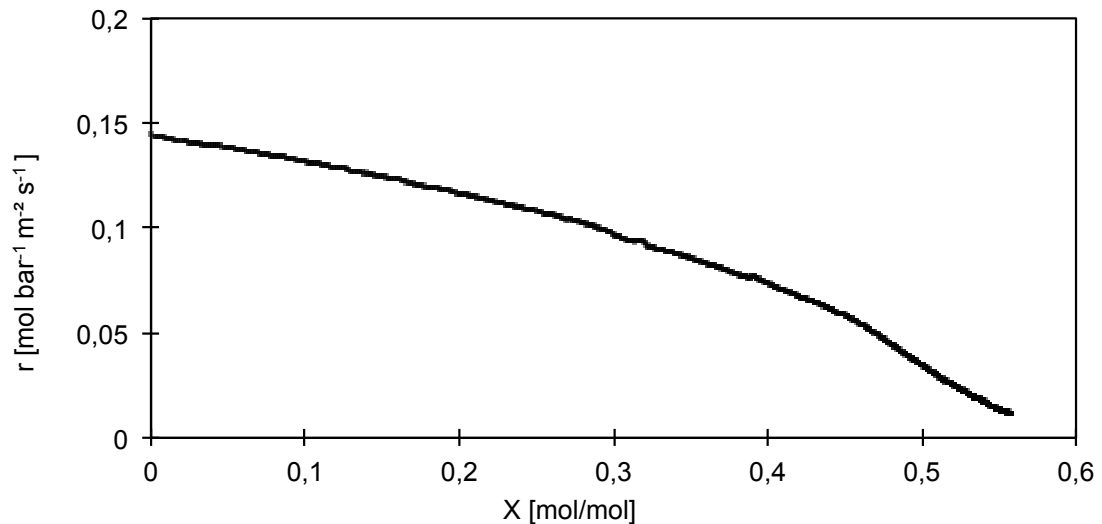


Abbildung 10: Exemplarische Absorptionsmessung einer 4,91 molaren MEA-Lösung bei 40 °C

#### 4.1.2 Reaktionskalorimeter

##### 4.1.2.1 Aufbau

Der schematische Aufbau des Reaktionskalorimeters ist in Abbildung 10 dargestellt.

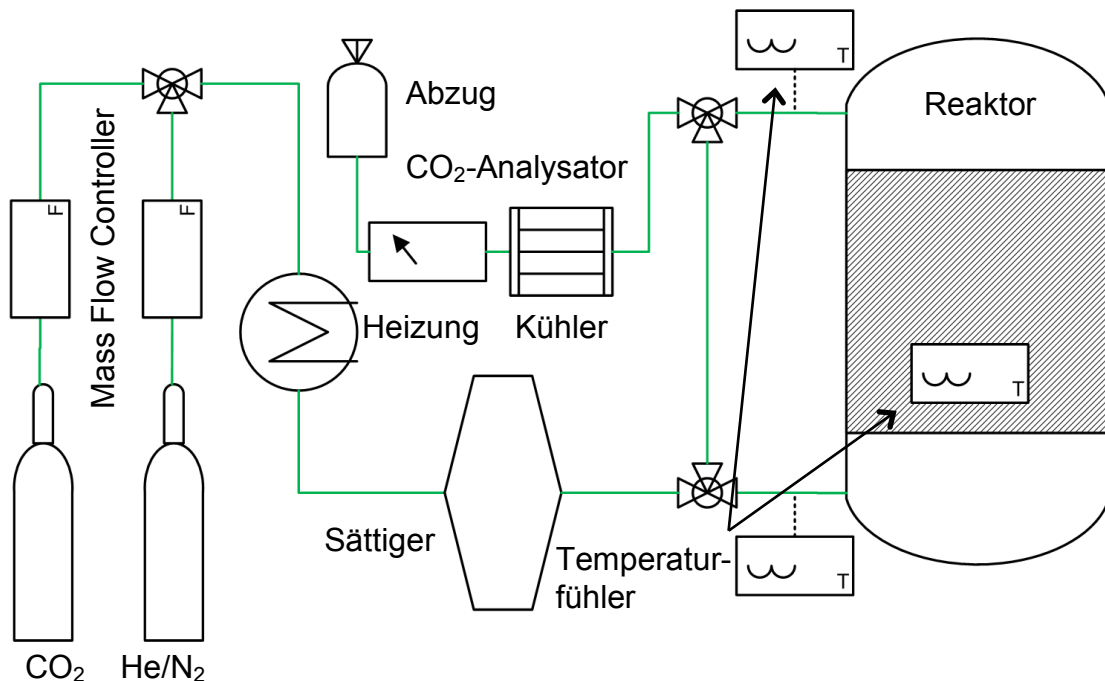


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Reaktionskalorimeters

Es entspricht im Hinblick auf die Gasdosierung und Analytik im Wesentlichen dem zuvor beschriebenen Fallfilmreaktor.

Im Gegensatz zum Fallfilmreaktor wird der eigentliche Reaktionsraum hier jedoch nicht temperiert. Es handelt sich dabei um ein quasi adiabates Kalorimeter, welches in seinem Aufbau einem Dewar-Gefäß ähnelt.

Ein definierter Volumenstrom eines Gasgemischs genauer Zusammensetzung wird im Reaktor mit einer Glasfritte durch das zu untersuchende Lösungsmittel geleitet. Durch die entstehenden feinen Blasen ist eine gute Durchmischung der Flüssigkeit und große Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit sichergestellt. Zur Ermittlung der Absorptionseenthalpien werden die Temperaturen der ein- und austretenden Gasströme sowie die Temperatur der Flüssigkeit im Reaktor gemessen. Unter Berücksichtigung der Wärmekapazitäten und der ein- und austretenden Stoffströme aller Komponenten im System können damit die Absorptionseenthalpien eines Gases in eine Lösung untersucht werden.

Die Ermittlung der Wärmekapazitäten der Lösungen erfolgt durch Vorgabe einer definierten Heizleistung im Kalorimeter und Aufzeichnung des daraus resultierenden Temperaturanstiegs des Waschmittels.

### 4.1.2.2 Auswertung

Die Berechnung der absorbierten Stoffmengen erfolgt analog der Auswertung des Fallfilmreaktors. Hier ist lediglich auf Grund der nicht klar definierten Grenzflächengeometrie keine Berechnung von Stoffstromdichten oder Massentransferraten möglich. Diese sind jedoch zur Ermittlung von Enthalpien auch nicht erforderlich.

Die Absorptionseenthalpie lässt sich über folgenden Zusammenhang definieren:

$$\Delta H_{i,abs} = -1 \cdot \Delta H_{i,des} = \frac{\Delta T_I \cdot (m_I \cdot c_{p,I} + c_k)}{n_{i,abs}} \quad (4.1.11)$$

Dabei setzt sich die zu berücksichtigende Temperaturänderung wie folgt zusammen.

$$\Delta T_I = \Delta T_{I,eff} + \Delta T_{stream} \quad (4.1.12)$$

mit:

$$\Delta T_{\text{stream}} = \frac{E_{\text{in}} - E_{\text{out}}}{\dot{m}_l \cdot c_{p,l}} \quad (4.1.13)$$

Die Energiemengen der ein- und austretenden Stoffströme hängen von ihrer Zusammensetzung und Temperatur ab.

$$E_{\text{in}} = T_{\text{in}} \cdot \Delta T \cdot \sum_{i=1}^j \dot{m}_{i,\text{in}} \cdot c_{p,i} \quad (4.1.14)$$

$$E_{\text{out}} = T_{\text{out}} \cdot \Delta T \cdot \sum_{i=1}^j \dot{m}_{i,\text{out}} \cdot c_{p,i} \quad (4.1.15)$$

Durch die Korrektur der gemessenen Temperatur des Waschmittels um den Energieein- bzw. -austrag der Gasströme, ist es direkt möglich, an Hand dieser korrigierten Temperaturänderung die Absorptionseenthalpie durch die Aufnahme des  $\text{CO}_2$  in das Waschmittel zu berechnen.

Folgende Abbildung zeigt eine zeitaufgelöste Auftragung der mittels des zuvor beschriebenen Kalorimeters ermittelten Temperaturen und  $\text{CO}_2$ -Absorption zur Ermittlung der Absorptionseenthalpie in eine 4,91 mol/L MEA-Lösung.

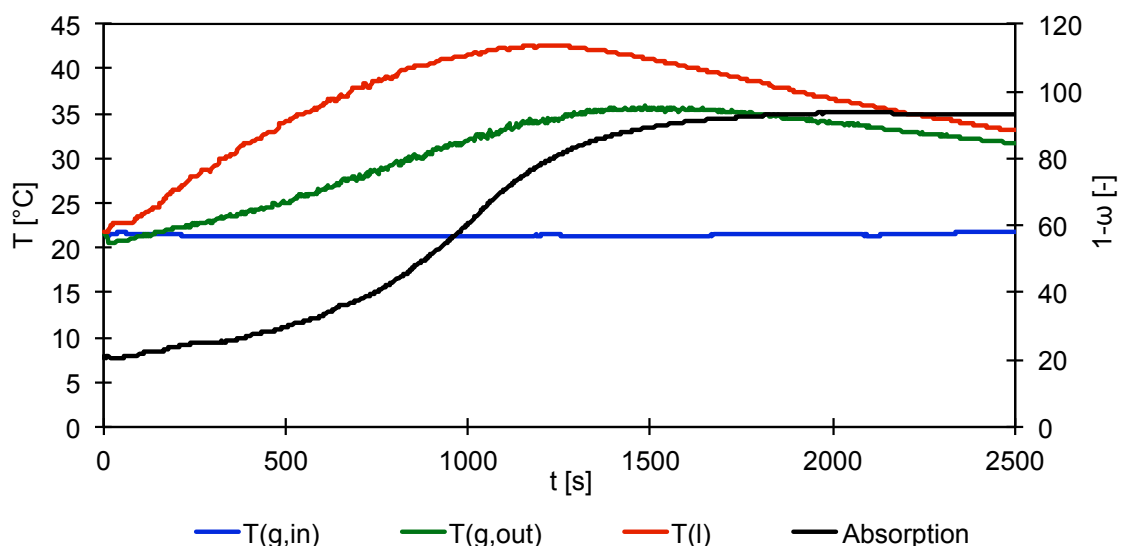


Abbildung 12: Exemplarische Messdaten einer  $\text{CO}_2$ -Absorptionsmessung in eine 4,91 mol/L MEA-Lösung

## 4.2 Mobile CO<sub>2</sub>-Anlage

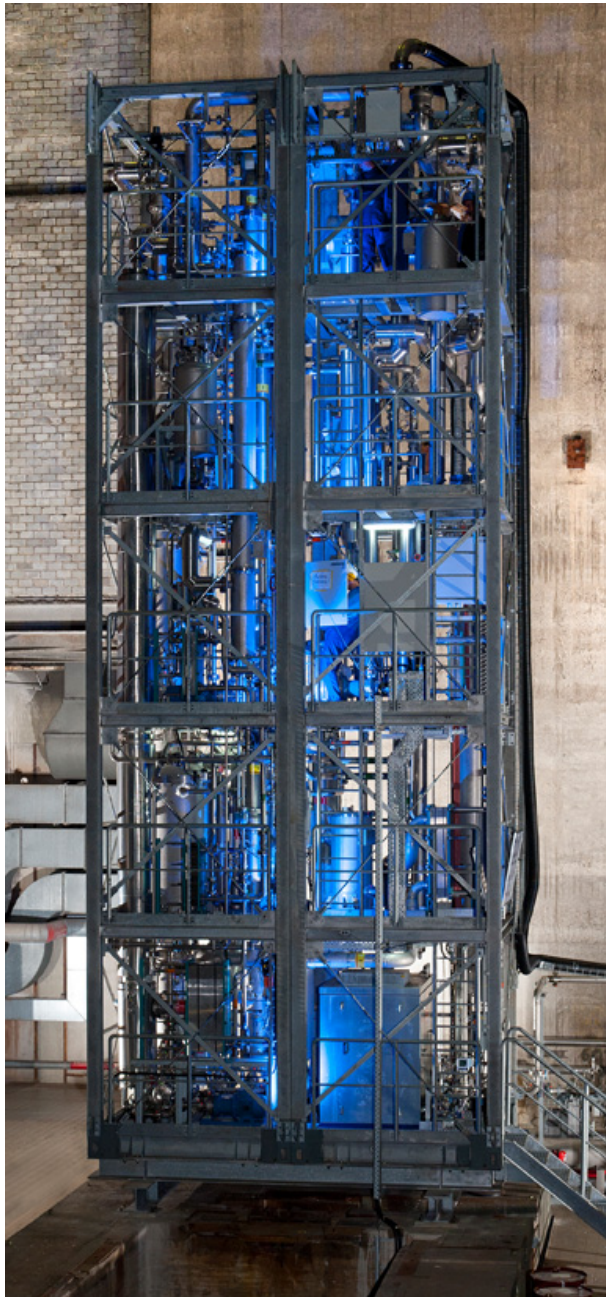


Abbildung 13: Mobile Anlage zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen im Steinkohle Kraftwerk der STEAG in Lünen[STE2013]

Neben den reinen Versuchen im Labor unter klar definierten Bedingungen, wird im Rahmen dieser Arbeit des Weiteren eine PCC-Technikumsanlage zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen mit wässrigen Aminlösungen betrieben (im Weiteren „mobile Anlage“). Links ist eine Abbildung der Anlage am Aufstellungs- und Betriebsort dargestellt.

Die mobile Anlage ist in zwei 40 Fuss ISO-Hochseecontainern (Module 1 und 2) ausgelegt, um einen vergleichsweise unkomplizierten Transport zu verschiedenen Standorten zu ermöglichen.

Die Anlage umfasst ebenfalls einen Kühlwasserschleifen mit einem Sekundärkühlkreislauf, um sicherzustellen, dass im Fall einer Leckage keine direkte Kontamination des Kühlwassers durch das eingesetzte Waschmittel erfolgen kann.

Die Einstellung und Kontrolle aller prozessrelevanten Parameter und Messstellen erfolgt über einen separaten Bürocontainer. Folgende Abbildung zeigt ein stark vereinfachtes Schema des Anlagenpipings und der Hauptkomponenten der Anlage. Ein detailliertes Schema mit allen Messstellen und Komponenten ist im Anhang zu finden.



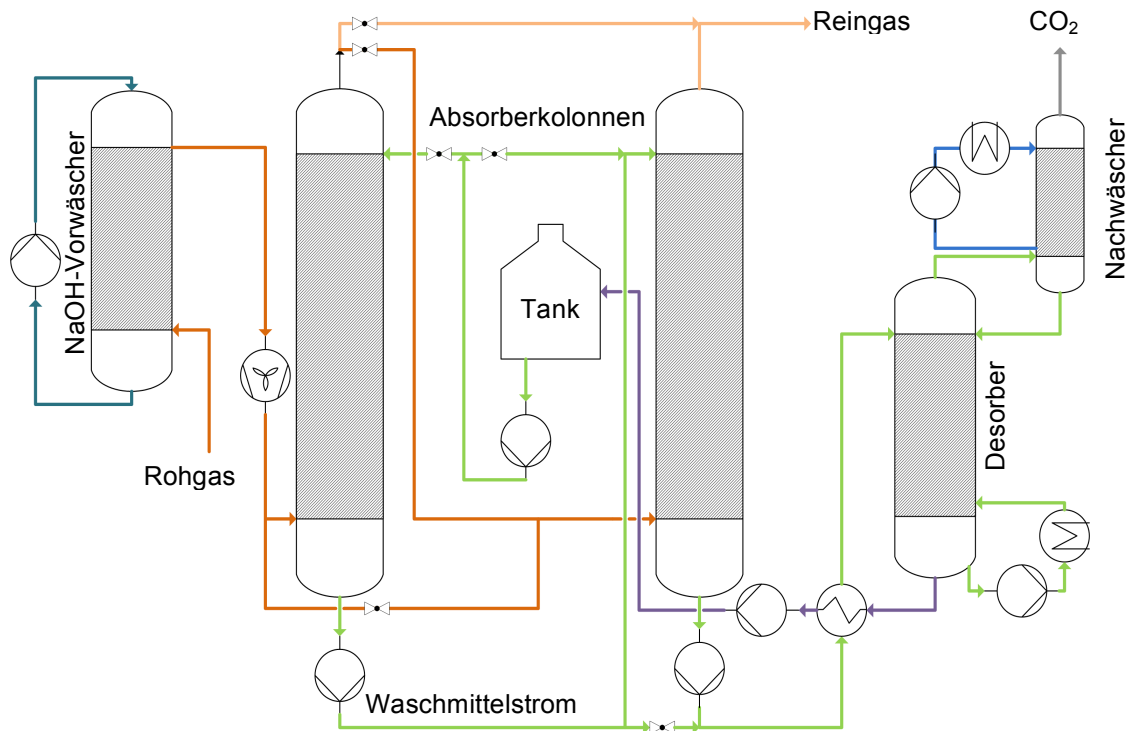


Abbildung 14: Vereinfachtes Schema der mobilen Anlage

Das vom Kraftwerk übernommene Rauchgas wird zunächst durch einen NaOH-Wäscher geleitet, um verbliebenes  $\text{SO}_2$  abzutrennen, da dieses das Waschmittel irreversibel beladen würde. Der NaOH-Wäscher wird leicht sauer bei einem pH-Wert von etwa 6,8 betrieben um eine zu starke  $\text{CO}_2$ -Abtrennung durch die wässrige NaOH zu vermeiden. Das so vorkonditionierte Rauchgas wird mittels eines Gebläses durch die Absorberkolonnen geleitet. Dabei können die Absorberkolonnen, je nach Konfiguration, sowohl gas- als auch flüssigkeitsseitig parallel als auch seriell betrieben werden. Diese verfahrenstechnische Flexibilität stellt eine Besonderheit dieser Anlage dar. Durch sie ist es möglich ein breites Spektrum verschiedener Waschmittel unter Realbedingungen zu untersuchen und zu vergleichen.

Das in den Absorberkolonnen weitestgehend von  $\text{CO}_2$  gereinigte Rauchgas wird anschließend über einen Gassammler zum Abgaskamin des Kraftwerks geleitet.

Das Lösungsmittel der Anlage wird vom Haupttank aus durch die Absorberkolonnen gepumpt, wo es sich mit dem  $\text{CO}_2$  des Rauchgases belädt. Das beladene Waschmittel wird anschließend bei einem Überdruck von 0,8 bar im Desorber thermisch regeneriert und zurück zum Haupttank gefördert.

Zur Einhaltung einer geschlossenen Wasserbilanz innerhalb der Anlage ist der Desorber mit einem Nachwäscher ausgestattet, welcher den Amindampf aus dem desorbierten CO<sub>2</sub> auskondensiert und zurück zum Desorber leitet.

Zur Überwachung der Anlage können alle Stoffströme, eine Vielzahl von Temperaturen, pH-Werten und Drücken sowie die Gaszusammensetzung (Rohgas, nach Vorwäscher, nach Absorber 1, nach Absorber 2) online überwacht und aufgezeichnet werden.

Die Entnahme von Flüssigkeitsproben kann an den Kolonnensümpfen der Absorber und des Desorbers erfolgen.

Insgesamt ist die Anlage für einen maximalen Flüssigkeitsvolumenstrom von 1,2 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> und einen Gasvolumenstrom von 1000 m<sup>3</sup> i.N. h<sup>-1</sup> ausgelegt.

Folgende Tabelle zeigt eine Auflistung der Packungsdaten der verwendeten strukturierten Packungen in der Anlage.

Tabelle 2: Übersicht der Packungsdaten der Kolonnen in der mobilen Anlage

Kolonne	h <sub>Packung</sub> [m]	d <sub>Packung</sub> [m]	Packungstyp
Vorwäscher	3,995	0,495	250y
je Absorber	2x2,115	0,445	250x
Desorber	5,451	0,343	350x
Nachwäscher	2,133	0,263	350y

## 5. Ergebnisse

Sind bei den folgenden Ergebnissen keine anderen Angaben gemacht, so gelten die in der unten stehenden Tabelle aufgeführten Versuchsparameter.

Tabelle 3: Standardparameter bei der Versuchsdurchführung

Parameter	Wert
<b>T</b>	40 °C
<b>p<sub>gesamt</sub></b>	101.325 Pa
<b>p(CO<sub>2</sub>)</b>	14 Vol.-%
<b>c(Waschmittel)</b>	1 mol/L

### 5.1 Charakterisierung des Fallfilmreaktors

Zur validen Auswertung von kinetischen Versuchen mittels einer Laborapparatur ist es unerlässlich, diese zuvor zu charakterisieren und damit die Versuchsbedingungen genau beschreiben zu können. Eine theoretische Beschreibung der Gas- und Flüssigkeitsphase eines Fallfilmreaktors ist in [Dan1970] dokumentiert und wird hier entsprechend angewendet. Folgende Berechnungen der Filmcharakterisierung werden für reines Wasser durchgeführt.

#### 5.1.1 Beschreibung des Films

Die Beschreibung des Turbulenzverhaltens des Films erfolgt auch hier mit der Reynoldszahl. Diese ist für den Fallfilmreaktor definiert nach:

$$\text{Re}_{\text{Film}} = \frac{\dot{V}_l}{v_l \cdot v_f} \quad (5.1.1)$$

Dabei lässt sich die Filmdicke nach folgender Formel berechnen.

$$\delta_{\text{Film}} = \left( \frac{3 \cdot \dot{V}_l \cdot \eta}{\pi \cdot d_{\text{Zylinder}} \cdot g} \right)^{1/3} \quad (5.1.2)$$

Weiterhin lässt sich das Geschwindigkeitsprofil der Fluidelemente des Films in Abhängigkeit der Tiefe  $x$  innerhalb des Films berechnen.

$$v_{x, \text{ Film}} = \frac{3}{2} \cdot \left( \frac{\dot{V}_l}{\pi \cdot d_{\text{Zylinder}}} \right)^{2/3} \cdot \left( \frac{g}{3 \cdot \nu_l} \right)^{1/3} \cdot \left[ 1 - x^2 \cdot \left( \frac{\pi \cdot g \cdot d_{\text{Zylinder}}}{3 \cdot \dot{V}_l \cdot \nu_l} \right)^{2/3} \right] \quad (5.1.3)$$

Die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität erfolgt nach folgendem Zusammenhang:

$$\nu_l = -2,82 \cdot 10^{-12} \cdot T^3 + 6,05 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 - 4,75 \cdot 10^{-8} \cdot T - 1,75 \cdot 10^{-6} \quad (5.1.4)$$

Folgende Abbildung zeigt die nach (5.1.1) berechneten Reynolds-Zahlen des Flüssigkeitsfilms für unterschiedliche Flüssigkeitsvolumenströme. Es ist eine signifikante Zunahme der Reynolds-Zahlen mit steigender Temperatur und zunehmendem Flüssigkeitsvolumenstrom zu erkennen. Für dieses System ist bis zu Reynolds-Zahlen von etwa 400 noch nicht von turbulenten Durchmischungen innerhalb des Films auszugehen[Was1980].

Durch die Verwendung eines Flüssigkeitsvolumenstroms von 34 L/h für alle folgenden Versuche ist damit die Annahme eines laminaren Flüssigkeits-Films zulässig.

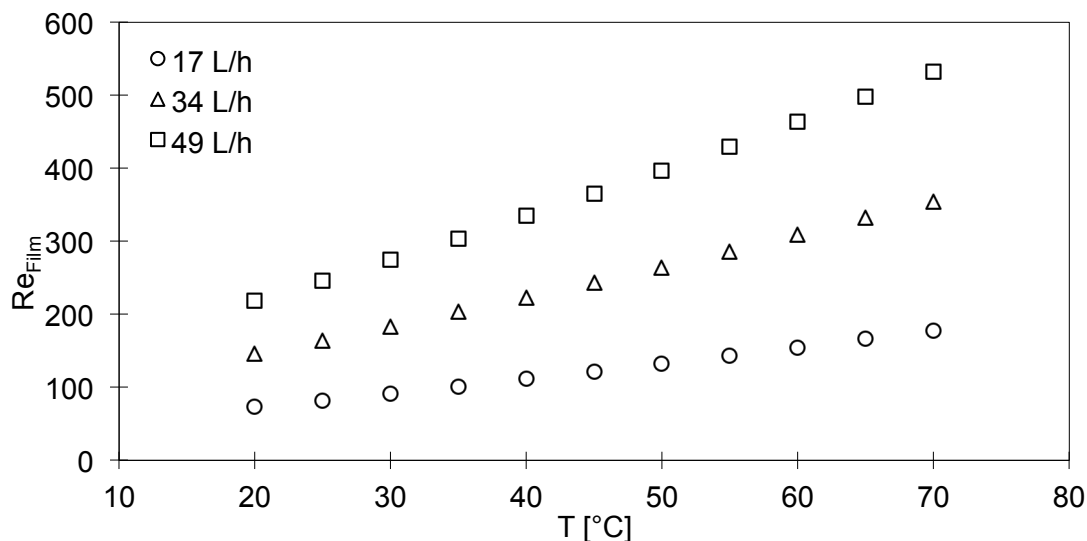


Abbildung 15: Ermittelte Reynolds-Zahlen des Fallfilms in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Flüssigkeitsvolumenströme

Die in Abbildung 16 dargestellten Geschwindigkeitsprofile einzelner Fluidelemente innerhalb des Films in Abhängigkeit von der Tiefe  $x$  im Film zeigen eine merkliche Zunahme mit steigender Fluidtemperatur. Dies ist maßgeblich auf die deutlich sinkende Viskosität der Flüssigkeit zurückzuführen.

Außerdem ist festzuhalten, dass die Filmdicken mit zunehmender Temperatur leicht abnehmen, was ebenfalls auf die verringerte Viskosität der Flüssigkeit zurück zu führen ist.

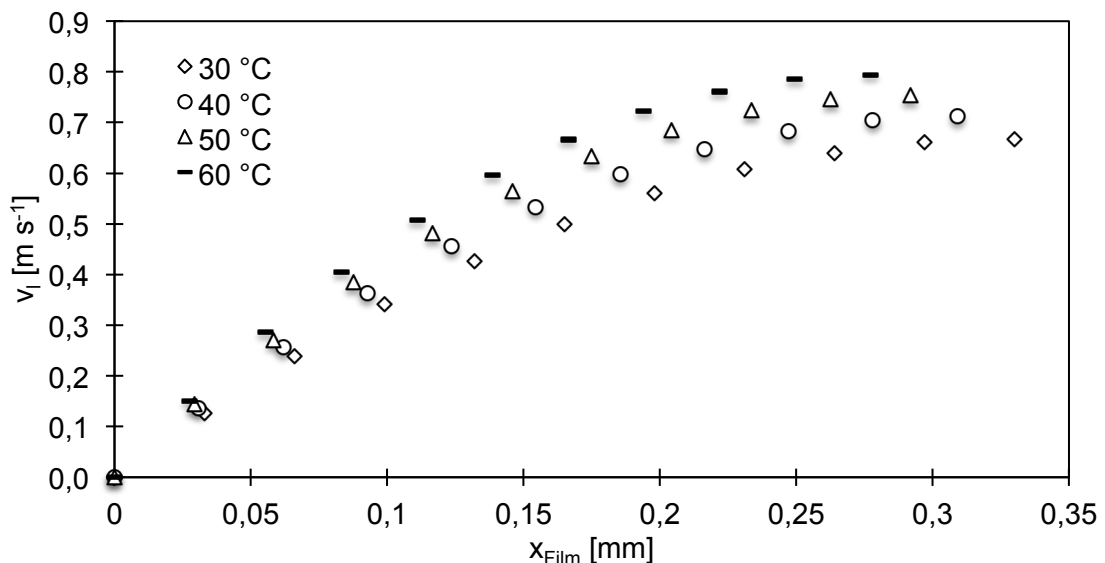


Abbildung 16: Berechnete Geschwindigkeitsprofile innerhalb des Flüssigkeitsfilms für 30-60 °C

Insgesamt zeigen die oberflächennahen Schichten  $x > 0,25$  mm nur sehr geringe Variationen in ihrer Fließgeschwindigkeit, wohingegen die wandnahen Schichten deutlich durch die Reibung mit dem Zylinder abgebremst werden.

### 5.1.2 Beschreibung der Gasphase

Neben der flüssigen Phase des Films ist ebenfalls die Gasphase innerhalb des Reaktors zu charakterisieren.

Zunächst wurde eine Kalibration der verwendeten Massedurchflussregler (Mass-Flow-Controller „MFC“) durchgeführt. Hierzu wurden verschiedene Volumenströme eingestellt und die tatsächlich vorliegenden Volumenströme mit Hilfe einer Gasuhr bestimmt. Alle Messungen wurden mindestens als Dreifachbestimmungen durchgeführt. Die mittlere Abweichung der gemessenen Werte lag bei weniger als 3 %.

Folgende Abbildung zeigt die gemessenen Volumenströme in Abhängigkeit der den MFCs vorgegebenen Volumenströme.

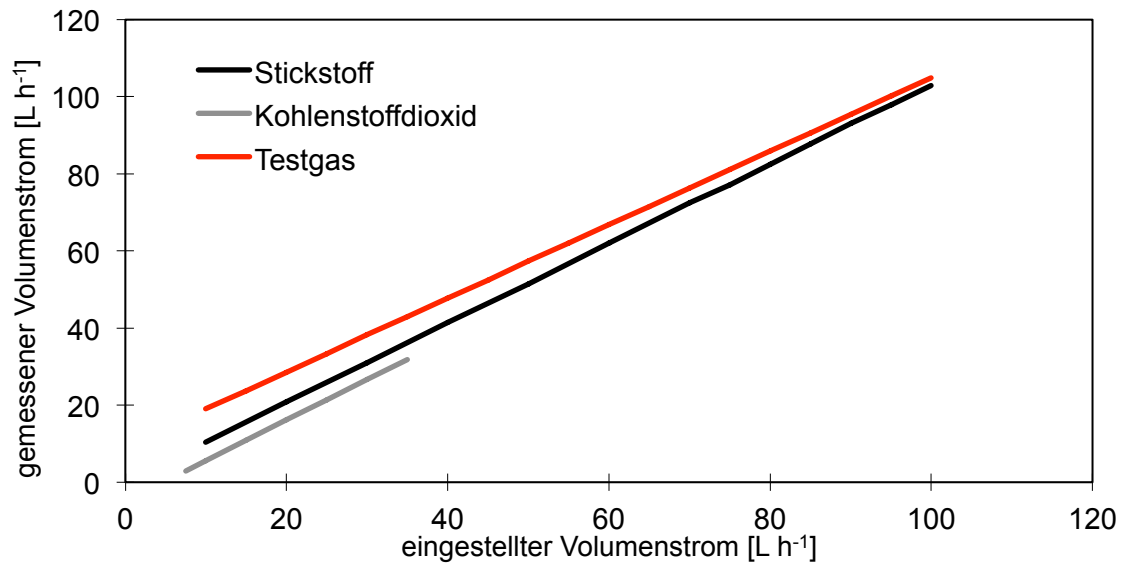


Abbildung 17: Auftragung der gemessenen gegen die eingestellten Gasvolumenströme

Hier ist deutlich zu erkennen, dass sich die gemessenen Werte linear zu den vorgegebenen Einstellungen der MFCs verhalten. Dennoch sind leichte Abweichungen der Geraden hinsichtlich ihres Ordinatenabschnitts erkennbar. Zur Berücksichtigung dieser Abweichungen wurden alle Einstellungen für folgende Versuche entsprechend der hier dargestellten Kalibration durchgeführt.

Die Strömungsverhältnisse der Gasphase werden ebenfalls mit Hilfe der Reynolds-Zahl beschrieben. Diese ist hier nach folgendem Zusammenhang definiert:

$$\text{Re}_g = \frac{\dot{V}_g \cdot \pi \cdot r}{2 \cdot A \cdot v_g} \quad (5.1.5)$$

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit lässt sich ebenfalls direkt bestimmen.

$$v_g = \frac{\dot{V}_g}{A_{\text{Querschnitt}}} \quad (5.1.6)$$

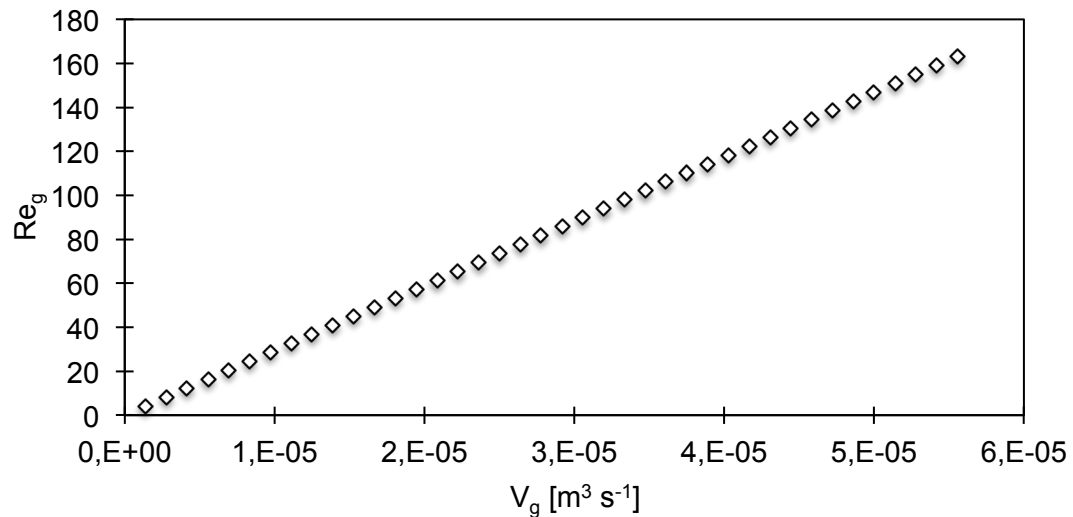


Abbildung 18: Auftragung der Reynolds-Zahl der Gasphase gegen den Gasvolumenstrom bei 40 °C

An Hand von Abbildung 18 ist zu erkennen, dass für die Gasphase innerhalb des gesamten Strömungsbereichs von einer laminaren Strömung auszugehen ist und keine turbulenten Durchmischungen der Gasphase vorliegen.

### 5.1.3 Einfluss von Parametervariationen auf Messergebnisse

Zur Beurteilung weiterer Messergebnisse ist es weiterhin unerlässlich den Einfluss apparativer Parameter auf die Messdaten zu kennen.

Hierzu wurden Parameter wie Lösungsmittelkonzentrationen, Gas-, Flüssigkeitsvolumenströme und Temperaturen variiert und der Einfluss dieser Variationen auf das Messergebnis betrachtet.

Eine Variation der Amin-Konzentration in wässriger Lösung, hier für MEA in einem Konzentrationsbereich von 0,25-4,91 mol/L, ist in folgender Abbildung dargestellt. Aufgetragen sind die initialen Stoffstromdichten der Absorption von  $\text{CO}_2$  in wässrige MEA-Lösungen der jeweiligen Konzentration bei 40 °C.

Unter Berücksichtigung von Gleichung (3.3.9) ist hier deutlich die Abhängigkeit der Stoffstromdichte von der MEA-Konzentration mit einem Wurfelfaktor zu erkennen.

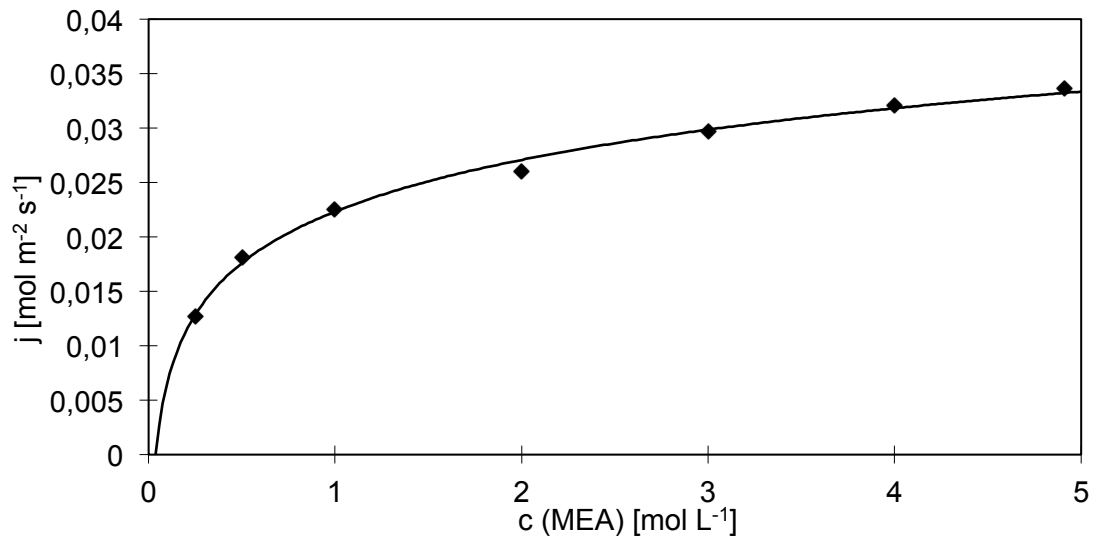


Abbildung 19: CO<sub>2</sub>-Absorptions-Stoffstromdichten in wässrige MEA-Lösungen bei 40 °C in Abhängigkeit der MEA-Konzentration

Gerade für unbeladene Lösungen ist diese Annahme in guter Näherung zu treffen, da bei geringen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Lösung die direkte Reaktion des CO<sub>2</sub> mit dem jeweiligen Amin dominierend ist (Vgl. Rkt. (11)) und noch kein komplexes Reaktionssystem betrachtet werden muss



Im Folgenden erfolgt jeweils eine Auftragung von Absorptions- und Desorptions-Messdaten. Dabei sind Daten der Absorptionsmessungen gefüllt schwarz und die der Desorptionsmessungen schwarz konturiert. Die Messpunkte der Desorptionsstoffstromdichten stellen die jeweils anfänglichen Stoffströme der Desorption nahe des Beladungsgleichgewichts dar.

Abbildung 20 zeigt eine Auftragung dieser Daten gegen die Temperatur. Hier ist für die Absorption eine sichtbare Zunahme der Geschwindigkeit hin bis zu einer Temperatur von etwa 60 °C zu erkennen. Die leichte Abnahme der Geschwindigkeit hin zu höheren Temperaturen ist in der stark negativen Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung wässriger Aminlösungen begründet, welche die Zunahme der Kinetik ab einer bestimmten Temperatur überkompensiert.



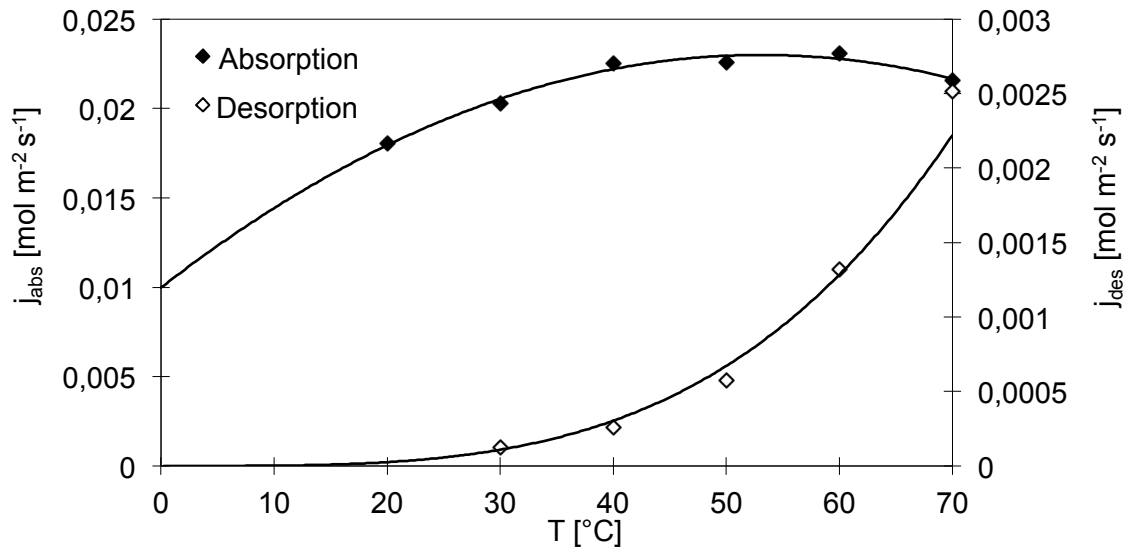


Abbildung 20: Auftragung der Ab- und Desorptionsstoffstromdichten gegen die Temperatur

Im Gegensatz dazu zeigen die Desorptionsstoffströme eine deutliche Zunahme hin zu höheren Temperaturen. Dies ist sowohl auf die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, als auch auf die abnehmende CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in Lösung zurückzuführen.

Weitere, wichtige Parameter der Reaktionsführung im Fallfilmreaktor stellen die eingestellten Flüssigkeitsvolumenströme dar. So muss gewährleistet sein, dass sowohl gas- als auch flüssigkeitsseitig eine laminare Strömung der Fluide vorliegt. Des Weiteren ist sicherzustellen, dass eine ausreichende Oberflächenerneuerung bzw. kurze Kontaktzeiten vorliegen, um eine zu starke Diffusionslimitierung während der Versuche auszuschließen.

Im Folgenden ist eine Auftragung der Stoffstromdichten in Abhängigkeit der eingestellten Gasvolumenströme dargestellt. Hier ist sowohl für die Absorptions- als auch die Desorptionsstoffströme keine signifikante Variation in Abhängigkeit der Gasvolumenströme erkennbar. Lediglich der geringste Volumenstrom zeigt für beide Fälle eine leichte Abnahme der gemessenen Werte. Alle weiteren Versuche werden zur Vermeidung apparativer Einflüsse bei Gasvolumenströmen von mindestens  $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt.

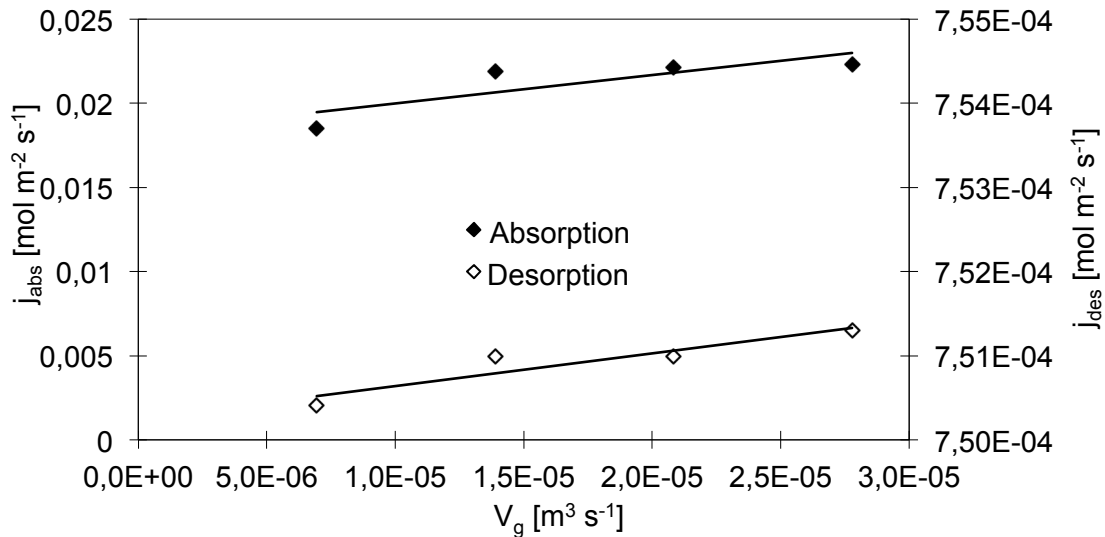


Abbildung 21: Auftragung der Ab- und Desorptionsstoffstromdichten gegen den Gasvolumenstrom

Die Betrachtung der Abhängigkeit der gemessenen Stoffstromdichten vom eingestellten Flüssigkeitsvolumenstrom zeigt innerhalb des gesamten untersuchten Bereichs keinen erheblichen Einfluss.

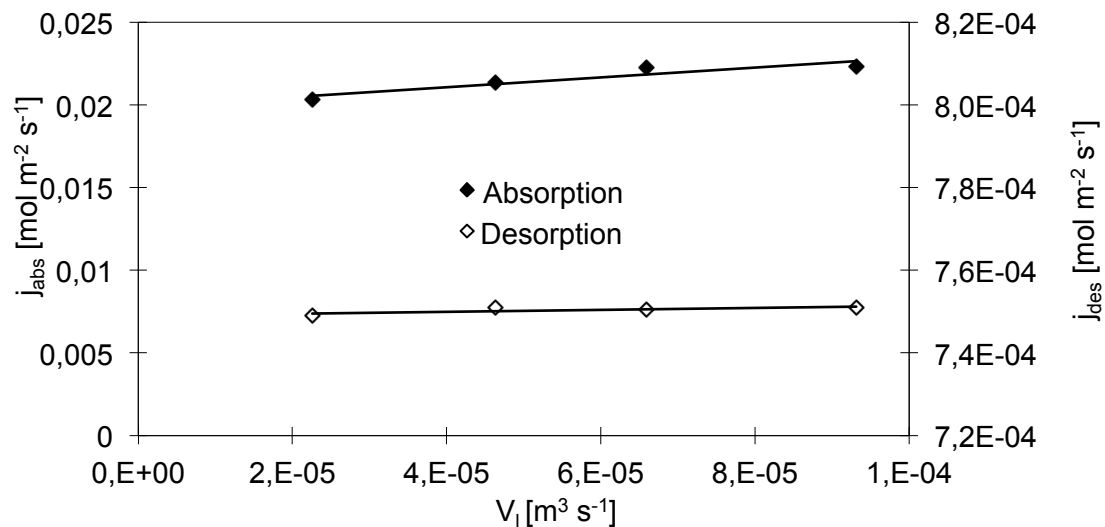


Abbildung 22: Auftragung der Ab- und Desorptionsstoffstromdichten gegen den Flüssigkeitsvolumenstrom

Unter Einhaltung eines minimalen Gasvolumenstroms von  $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$  und innerhalb des betrachteten Bereichs der Flüssigkeitsvolumenströme sind keine Beeinflussungen der Messergebnisse von Variationen dieser Parameter anzunehmen.

## 5.2 Wechselwirkung von CO<sub>2</sub> mit Wasser

Zunächst wurden die Wechselwirkungen des Systems aus reinem Wasser mit CO<sub>2</sub> untersucht. Neben der Ermittlung kinetischer Daten erfolgte auch die Untersuchung des Henry-Gleichgewichts und die Modellierung des Stofftransports nach dem Zwei-Film-Modell.

### 5.2.1 Henry-Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Wasser

Zur weiteren Validierung des Reaktors und der Auswertungsmethodik wurden ebenfalls die Henry-Löslichkeiten von CO<sub>2</sub> in reines Wasser ermittelt.

Hierzu wurden bei den jeweiligen Temperaturen Ab- und Desorptionsversuche bis zur Gleichgewichtseinstellung durchgeführt. Dabei ist das Gleichgewicht experimentell definiert als der Zeitpunkt, zu dem kein messbarer CO<sub>2</sub>-Ab- oder -Desorptionsstoffstrom mehr vorliegt. Nach Gleichung (3.3.2) ist der Zusammenhang zwischen Gleichgewichtspartialdruck, -konzentration und dem Henry-Koeffizienten definiert.

$$c_i^* = K_H \cdot p_i^* \quad (3.3.2)$$

Folgende Abbildung zeigt die temperaturabhängige Auftragung des Henry-Koeffizienten  $K_H$  [Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>] für CO<sub>2</sub> in reinem Wasser.

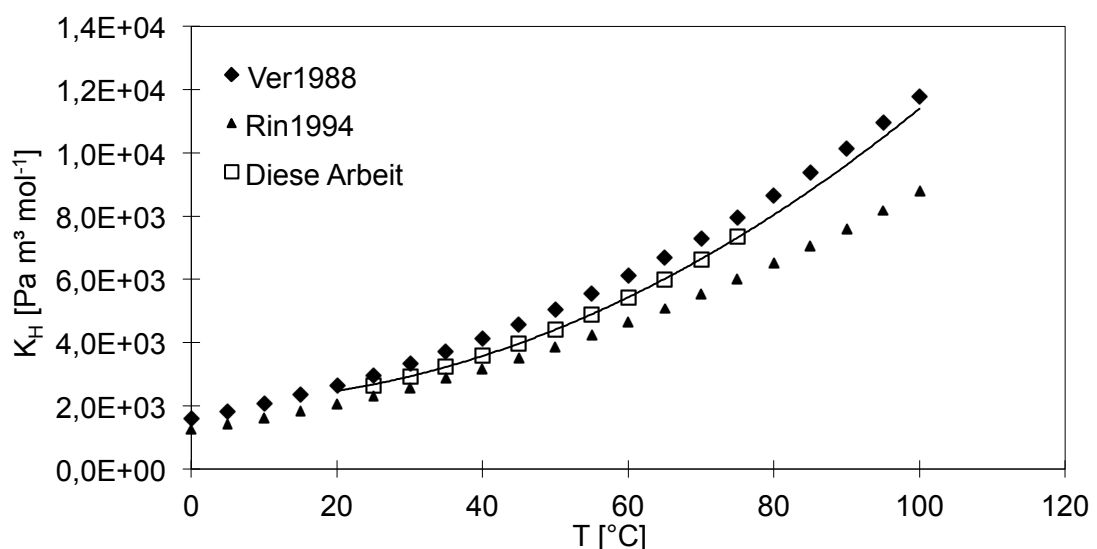


Abbildung 23: Auftragung des Henry-Koeffizienten für CO<sub>2</sub> in reinem Wasser im Vergleich mit Literaturdaten

Die eigentlichen Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 25-75 °C durchgeführt und die Henry-Koeffizienten für weitere Temperaturen mathematisch extrapoliert. Alle dargestellten Messpunkte repräsentieren den Mittelwert aus mindestens drei Messungen unter den jeweiligen Versuchsbedingungen mit einer maximalen Abweichung von 5 % der Werte untereinander.

Im Vergleich zu den Daten von [Ver1988] und [Rin1995] ist zu erkennen, dass die in dieser Arbeit ermittelten Werte in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur publizierten Werten sind. Mit steigenden Temperaturen lässt sich eine bessere Übereinstimmung mit den in [Ver1988] publizierten Daten erkennen.

### 5.2.2 Ermittlung der physikalischen Stoffübergangskoeffizienten

Zur Beurteilung der Kinetik des physikalischen Stoffübergangs von CO<sub>2</sub> in reines Wasser erfolgt die Bestimmung der gas- und flüssigkeitsseitigen physikalischen Stoffübergangskoeffizienten  $k_g$  [m s<sup>-1</sup>] und  $k_l^0$  [m s<sup>-1</sup>].

Die Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten erfolgt nach den Gleichungen (3.3.4) und (3.3.5) (Vgl. Kapitel 3.3.1)

$$J_{i,g} = k_{i,g} \cdot \frac{(p_{i,g} - p_{i,g}^*)}{R \cdot T} \quad (3.3.4)$$

$$J_{i,l} = k_{i,l} \cdot (C_{i,l}^* - C_{i,l}) \quad (3.3.5)$$

Dabei werden die Gleichgewichtspartialdrücke in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in Lösung gemäß der zuvor experimentell ermittelten Henry-Löslichkeit bestimmt.

#### 5.2.2.1 Gasseitiger Stoffübergangskoeffizient

Folgende Abbildung zeigt eine exemplarische Auftragung des nach zuvor beschriebener Methodik ermittelten gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten von CO<sub>2</sub> in reines Wasser bei 40 °C.

$k_g$  wurde mit Hilfe von Absorptions- und Desorptions-Versuchen bestimmt. Darüberhinaus erfolgte die Untersuchung des Trärgaseinflusses durch den Einsatz von Stickstoff und Helium als Trärgase.

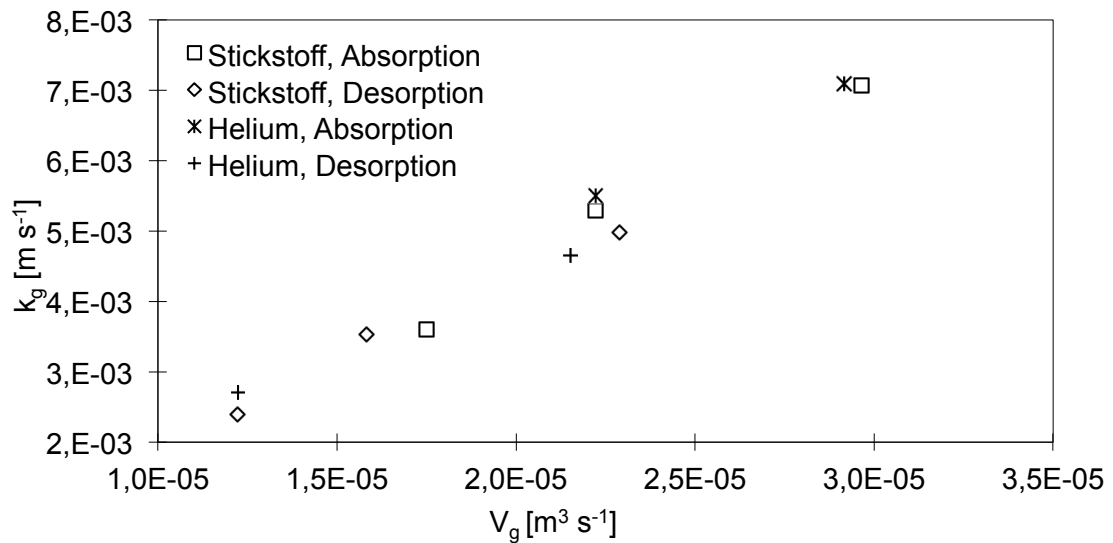


Abbildung 24: Abhängigkeit des gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten vom Gasvolumenstrom bei 40 °C

Hier ist zu erkennen, dass innerhalb des untersuchten Bereichs ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Stoffübergangskoeffizienten und Gasvolumenstrom besteht. Ferner ist zu erkennen, dass die gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten nicht vom verwendeten Trägergas abhängen. Der Unterschied der Diffusionskoeffizienten von  $\text{CO}_2$  in Helium und Stickstoff (s. Tabelle 4) hat unter den gewählten Bedingungen also keinen Einfluss auf die gemessenen Stoffstromdichten. Es liegt somit keine messbare, gasseitige Stofftransportlimitierung vor.

Zwischen den durch Absorptions- und den durch Desorptions-Versuchen ermittelten Werten für  $k_g$  ist ebenfalls kein großer Unterschied festzustellen. Dies ist, wie in der Literatur [Ham2010] auch schon beschrieben, ein Indiz dafür, dass Ab- und Desorption in einem rein physikalischen System als komplementäre Prozesse bezeichnet werden können.

### 5.2.2.2 Flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient

Folgend wurde der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient  $k_l^0$  für  $\text{CO}_2$  in reines Wasser in einem Temperaturbereich von 25-65 °C aufgetragen.

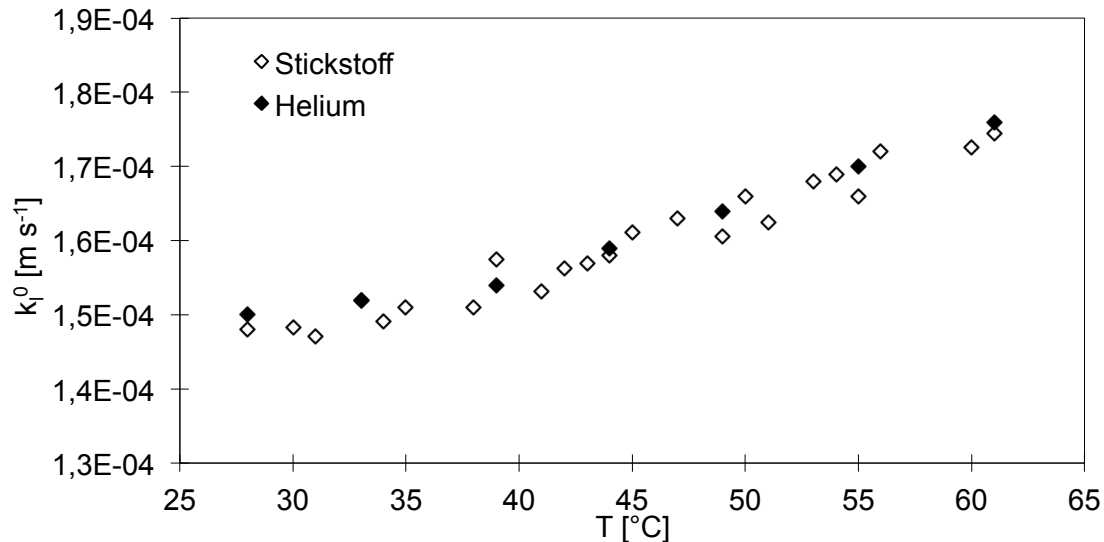


Abbildung 25: Abhängigkeit des flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten von  $\text{CO}_2$  in Wasser von der Temperatur

Hier ist deutlich zu erkennen, dass die gemessenen flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur innerhalb des betrachteten Bereichs ebenfalls ansteigen.

Die Auswertung der Versuche mit unterschiedlichen Trägergasen (Stickstoff und Helium) macht auch hier deutlich, dass kein Unterschied in Abhängigkeit des verwendeten Trägergases zu erkennen ist. Damit ist davon auszugehen, dass unter diesen Bedingungen keine signifikante gasseitige Stofftransportlimitierung vorliegt.

In der Literatur [Ham2010] sind vergleichbare Trends publiziert. Zum Teil sind jedoch Abweichungen in den absoluten Werten festzustellen. Diese sind maßgeblich darauf zurückzuführen, dass die Reaktorgeometrie und Fluidodynamik innerhalb des Reaktors einen erheblichen Einfluss auf die Messung dieser Größen hat und damit einen direkten Vergleich absoluter Werte aus verschiedenen experimentellen Aufbauten erschwert.

### 5.2.2.3 Betrachtung der Diffusionsprofile im Fallfilm-Reaktor

Zur besseren Beurteilung der in den vorangegangenen Unterkapiteln beschriebenen flüssigkeitsseitigen Stofftransportlimitierung wurden Diffusionsprofile von CO<sub>2</sub> in der Gasphase und im Flüssigkeitsfilm innerhalb des Reaktors bei 40 °C berechnet.

Zur Beschreibung der zeit- und orts aufgelösten Konzentrationsverteilung einer Spezies wird das 2. Fick'sche Gesetz verwendet.

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D^2 \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (5.2.1)$$

Auf Grund der Schwierigkeit einer numerischen Lösung dieser Gleichung erfolgt die Berechnung mit Hilfe der statistischen Gauß-Fehlerfunktion.

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy \quad (5.2.2)$$

Für das 2. Fick'sche Gesetz ergibt sich damit hier:

$$c_i(x,t) = c_{i,0} \cdot \left[ 1 - \text{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_i t}} \right) \right] \quad (5.2.3)$$

Die verwendeten Diffusionskoeffizienten von CO<sub>2</sub> in den unterschiedlichen Medien sind in folgender Tabelle aufgelistet.

Tabelle 4: Diffusionskoeffizienten von CO<sub>2</sub> bei 25 °C

Stoffsystem	D • 10 <sup>5</sup> [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
CO <sub>2</sub> in Wasser	1,92 • 10 <sup>-4</sup> [Ver1988]
CO <sub>2</sub> in Stickstoff	1,71 [Ell1969]
CO <sub>2</sub> in Helium	6,00 [Cus2009]

Danach ergibt sich die Ortskoordinate x aus der Position innerhalb der Gasphase bzw. des Flüssigkeitsfilms senkrecht zum Gas-Flüssigkeits-Interface und die Zeitkoordinate entsprechend der Verweilzeit im Reaktor. Die Zeitkoordinate beschreibt damit letztlich die Position entlang des Films.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Diagramme untereinander wurden sie jeweils auf die maximalen Werte normiert.

Folgende Diagramme zeigen die Diffusionsprofile des CO<sub>2</sub> in der Gasphase des Reaktors in Abhängigkeit der Zeit und des Orts für Desorptionsversuche aus reinem Wasser. Dabei ist die Filmdicke durch die Reaktorgeometrie gegeben und die maximale Verweilzeit entspricht hier 1,36 s.

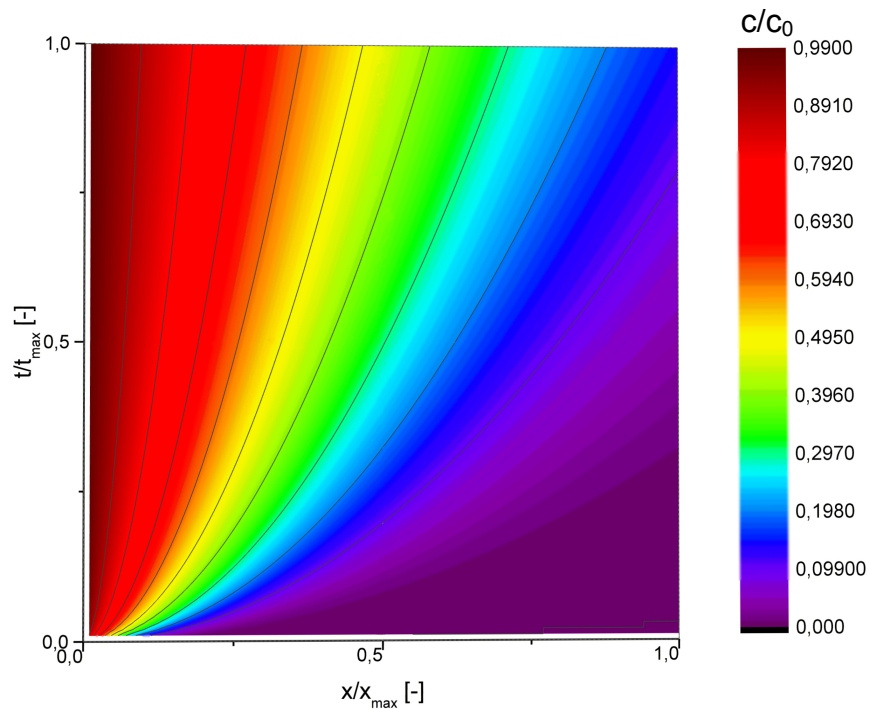


Abbildung 26: Diffusionsprofil von CO<sub>2</sub> in Stickstoff bei 25 °C

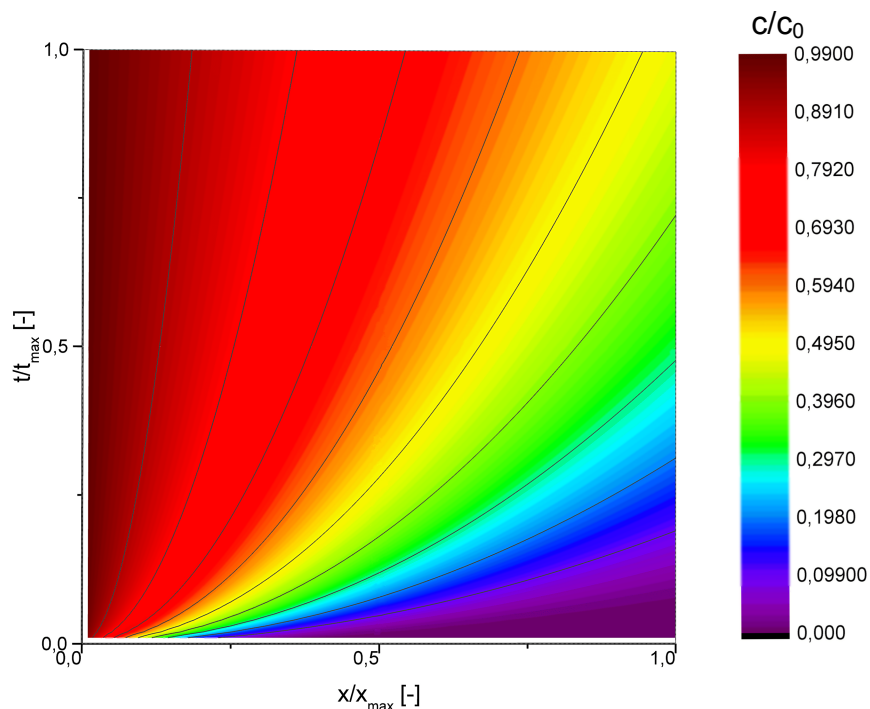


Abbildung 27: Diffusionsprofil von CO<sub>2</sub> in Helium bei 25 °C



Hier ist der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsverlauf in der Gasphase in den unterschiedlichen Trägergasen dargestellt. Das Gas-Flüssigkeits-Interface befindet sich bei  $x=0$ , wobei die Koordinate  $x$  hier den Abstand zum Interface in der Gasphase bezeichnet.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich das  $\text{CO}_2$  im Trägergas Helium erheblich schneller als im Trägergas Stickstoff ausbreitet. So ist hier am Austritt des Reaktors kaum noch ein Konzentrationsgradient innerhalb der Gasphase zu verzeichnen. Trotz dieser deutlich unterschiedlichen Diffusionsprofile zeigen die Messungen unter Variation der Trägergase keine Unterschiede in den gemessenen Stoffstromdichten. Dies kann auf eine starke flüssigkeitsseitige Stofftransportlimitierung zurückzuführen sein.

Folgende Abbildung zeigt das  $\text{CO}_2$ -Diffusionsprofil innerhalb des Flüssigkeitsfilms im Fallfilmreaktor. In dieser Abbildung befindet sich das Interface bei  $x=1$  und die Werte bis  $x=0$  geben die Tiefe innerhalb des Films an.

Die Dicke des Films ist hier durch (5.1.2) gegeben.

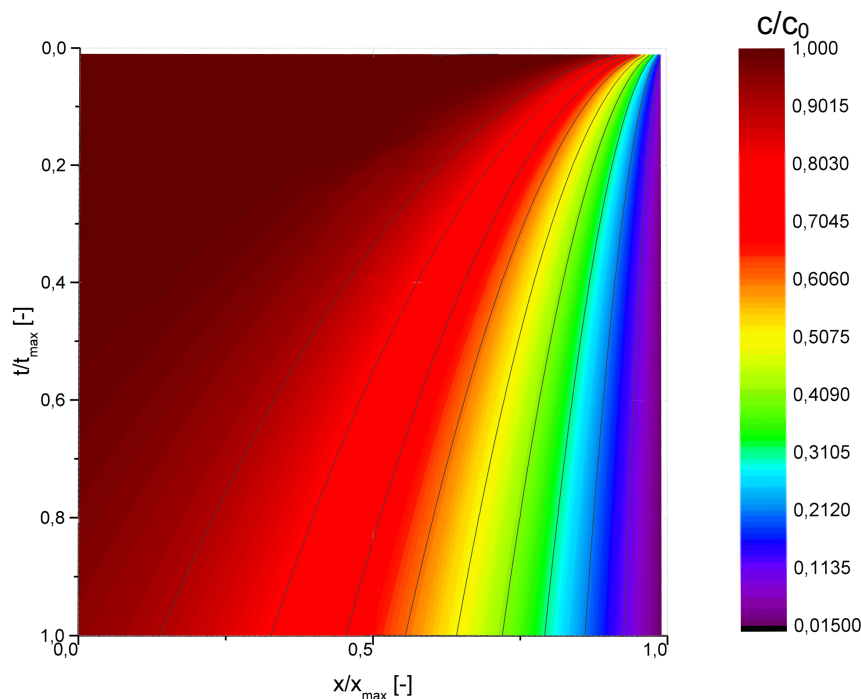


Abbildung 28: Diffusionsprofil von  $\text{CO}_2$  in Wasser bei  $25\text{ °C}$

Es ist zu erkennen, dass es zu einer starken Abnahme des  $\text{CO}_2$  in einem sehr schmalen Bereich nahe der Grenzschicht zum Gas-Flüssigkeitsinterface kommt. Selbst am Boden des Fallfilms liegt in der Mitte der Filmdicke noch mehr als 80 % der Ausgangskonzentration an  $\text{CO}_2$  vor. Im Vergleich zu den

zuvor dargestellten Gasphasen-Profilen ist dies ein deutliches Indiz für eine flüssigkeitsseitige Stofftransportlimitierung.

Zur genaueren Vergleichbarkeit wurden die gas- und flüssigkeitsseitigen Diffusionsströme der unterschiedlichen Phasen durch den jeweiligen Grenzfilm nach der Zwei-Film-Theorie berechnet.

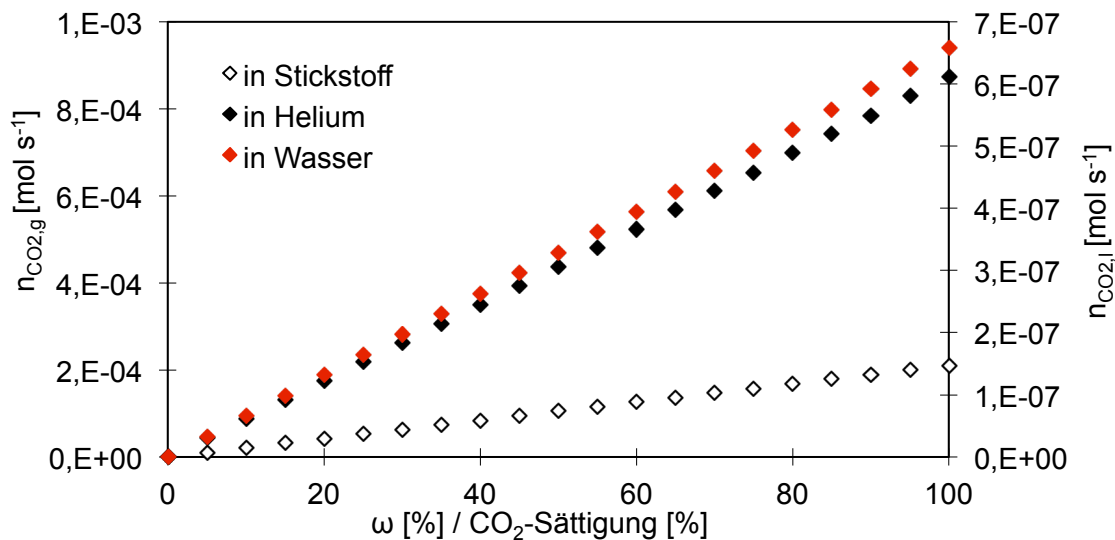


Abbildung 29: CO<sub>2</sub>-Diffusionsströme im gas- und flüssigkeitsseitigen Grenzfilm in Abhängigkeit des Abscheidegrads bzw. der Sättigung in der Flüssigkeit bei 25°C

Dabei stellen die schwarzen Punkte die Diffusionsströme in der Gasphase (linke Ordinate) in Abhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Abscheidegrads  $\omega$  dar während die roten Markierungen die flüssigkeitsseitigen Diffusionsströme in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Sättigung in der flüssigen Phase beschreiben (rechte Ordinate).

Zunächst ist festzuhalten, dass, wie auch aus den vorangegangenen Abbildungen ersichtlich, die CO<sub>2</sub>-Diffusion in Helium deutlich schneller verläuft als in Stickstoff.

Im Vergleich zu beiden Trägergasen ist jedoch festzuhalten, dass die Diffusion in Wasser, unabhängig vom Trägergas, um den Faktor  $10^3$  langsamer verläuft als in der Gasphase (Vgl. Tabelle 4). Dieser Zusammenhang wird auf mit Hilfe des Filmmodells und Gleichung (3.3.18) deutlich. Somit ist auch hier von einer deutlichen Dominanz der flüssigkeitsseitigen Stofftransportlimitierung auszugehen.

Eine ähnliche Betrachtung für den reaktiven Stofftransport in wässrige Aminlösungen erfolgt in einem späteren Kapitel.

### 5.2.3 Modellierung des Stofftransports mit Hilfe des Zwei-Film-Modells

Unter der Annahme der maßgeblich physikalischen Absorption von  $\text{CO}_2$  in reines Wasser kann dieser Prozess nach dem Zwei-Film-Modell beschrieben werden.

Wie in Abschnitt 3.3.1 ausgeführt, werden zur Berechnung der Stoffstromdichten nach dem Zwei-Film-Modell die nach (3.3.4) und (3.3.5) definierten physikalischen Stoffübergangskoeffizienten benötigt. Die Berechnung dieser Größen kann, wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, mit Hilfe des Henry-Gesetzes (3.3.2) direkt aus experimentellen Daten erfolgen. Die Berechnung der Stoffstromdichten nach dem Zwei-Film-Modell erfolgt dann unter Berücksichtigung der gas- und flüssigkeitsseitigen Stofftransportwiderstände nach (3.3.6):

$$J_i = \frac{1}{\frac{1}{k_{i,l}} + \frac{R \cdot T}{K_H}} \left( \frac{p_{i,g}}{K_H} - c_{i,l} \right) \quad (3.3.6)$$

Alle in (3.3.6) benötigten Stoffdaten wurden, wie zuvor benannt, in dieser Arbeit ermittelt und mit Literaturwerten verglichen. Experimentell erfolgte, wie in Kapitel 4.1.1 gezeigt, die Bestimmung der Stoffstromdichten in Abhängigkeit der Waschmittelbeladung, wobei auch die jeweils vorliegenden Partialdrücke aufgezeichnet wurden.

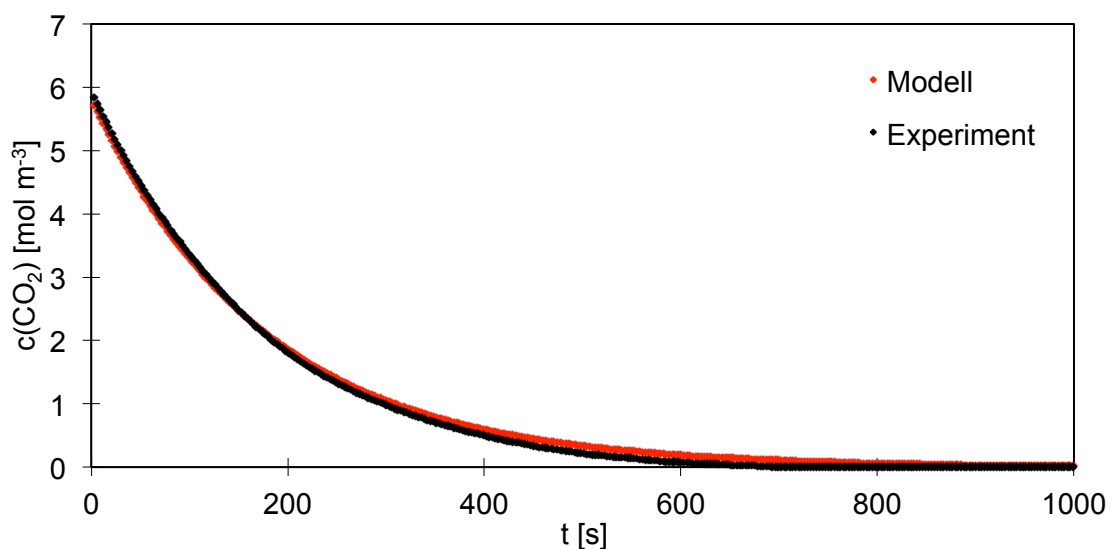


Abbildung 30: Konzentrationsabnahme bei der  $\text{CO}_2$ -Desorption aus Wasser bei 30 °C

Die vorherige Abbildung zeigt die zeitabhängige Konzentrationsänderung von  $\text{CO}_2$  in reinem Wasser während eines Desorptionsversuchs bei 30 °C. Die experimentell ermittelten Werte sind hier schwarz und die theoretisch, an Hand des Zwei-Film-Modells, berechneten Werte rot dargestellt. Insgesamt ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und modellierten Werten erkennbar.

Die folgende Abbildung zeigt die Auftragung mit Hilfe des Zwei-Film-Modells berechneter  $\text{CO}_2$ -Stoffstromdichten aus reinem Wasser gegen experimentell ermittelte in einem Temperaturbereich von 20-60 °C. Zur besseren Vergleichbarkeit erfolgte die Normierung auf die maximalen Stoffstromdichten, die innerhalb dieses Bereichs gemessen wurden.

Festzuhalten ist, dass das Zwei-Film-Modell die experimentell bestimmten Stoffstromdichten von  $\text{CO}_2$  aus Wasser in sehr guter Näherung abbildet. Durch die Verwendung experimentell ermittelter physikalischer Stoffübergangskoeffizienten von  $\text{CO}_2$  in der Gasphase und in der Flüssigkeit können die Strömungsbedingungen innerhalb des Fallfilmreaktors ebenfalls berücksichtigt werden.

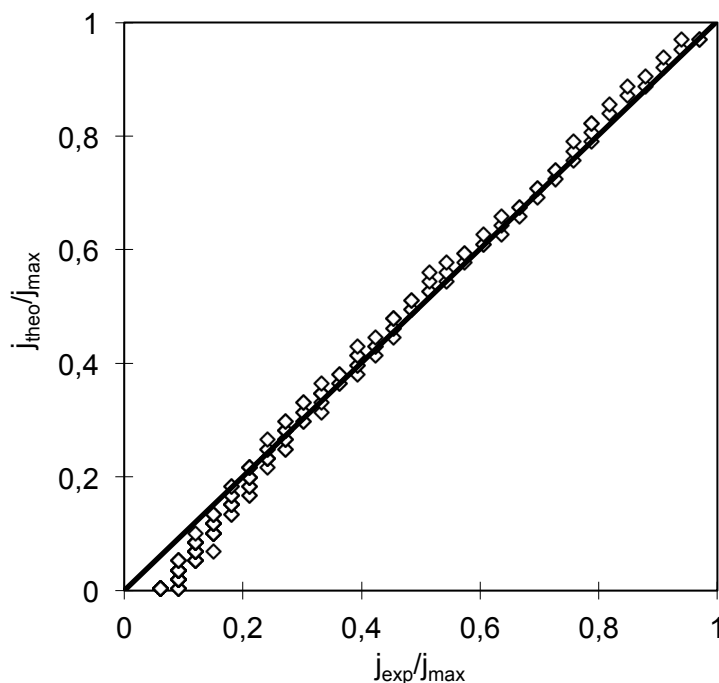


Abbildung 31: Parity-Plot experimentell ermittelter und mit Hilfe des Zwei-Film-Modells berechneter  $\text{CO}_2$ -Stoffstromdichten aus Wasser

Die berechneten Werte für sehr niedrige Stoffstromdichten weichen deutlicher von den experimentellen Daten ab. Das ist maßgeblich auf die erhöhte Mes-

sungenauigkeit am unteren Ende des dynamischen Bereichs des CO<sub>2</sub>-Analysators zurück zu führen. Dieser zeigt bei einem dynamischen Bereich von 0-30 Vol.-% in ab CO<sub>2</sub>-Konzentrationen unterhalb von 2 Vol.-% ein deutliches Rauschen. Dies entspricht in vorheriger Abbildung den Werten von  $j_{\text{exp}}/j_{\text{max}} < 0,2$

### 5.3 Kinetik der Wechselwirkungen mit Aminen

Neben der rein physikalischen Ab- und Desorption in Wasser wurden auch die reaktiven Stofftransportvorgänge in wässrige Amin- und Amin-Carbonat-Lösungen untersucht.

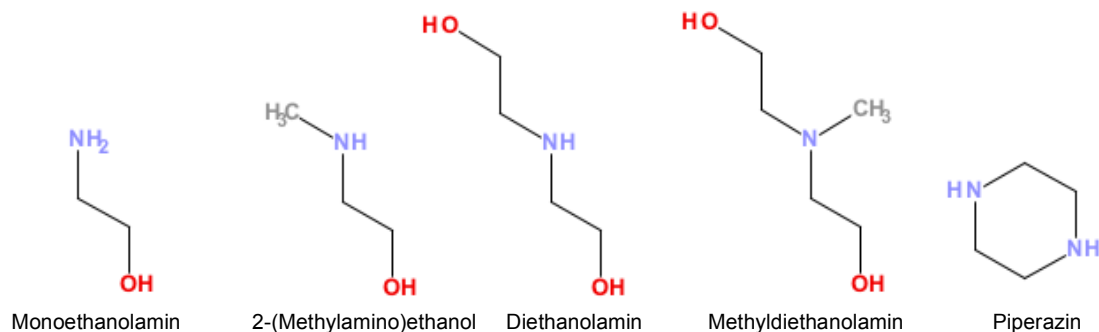


Abbildung 32: Strukturen der untersuchten Amine

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Monoethanolamin (MEA) als Referenzsubstanz zur weiteren Validierung der Auswertungsmethodik und für den Vergleich mit den anderen Waschmitteln ausgewählt. Zum Vergleich mit einem seiner Derivate wurde 2-(Methylamino)ethanol (MMEA) ebenfalls untersucht. Ein weiteres Amin mit sehr hoher CO<sub>2</sub>-Absorptionsgeschwindigkeit ist das zyklische Piperazin (Pz), welches bereits in mehreren Arbeiten als sehr vielversprechend beschrieben wurde [Cul2006][Beh2013a][Mau2013].

In der weiteren Arbeit werden das sekundäre Amin Diethanolamin (DEA) und das tertiäre Amin Methyldiethanolamin (MDEA) untersucht und die ermittelten Daten mit Literaturwerten verglichen.

Ein umfassendes Screening einer deutlich größeren Menge an Aminlösungen ist in [Mau2013] zu finden.

### 5.3.1 Kinetik der Ab- und Desorption in wässrige Monoethanolamin(MEA)-Lösungen

#### 5.3.1.1 Absorptionsmessungen

Zunächst wurde im Rahmen dieser Arbeit die CO<sub>2</sub>-Absorptionskinetik wässriger Monoethanolaminlösungen untersucht und mit Literaturdaten verglichen.

Folgende Abbildung zeigt die CO<sub>2</sub>-Massentransferrate in eine 1 mol/L MEA-Lösung bei 40 °C. Dabei ist dies die Temperatur, die auch für den Betrieb großtechnischer Absorptionskolonnen diskutiert wird, da hier eine ausreichend schnelle Reaktionskinetik und vergleichsweise hohe Gleichgewichtsbeladung vorliegt. Vergleichbare Experimente, wie in Abbildung 31 dargestellt, wurden für verschiedene Temperaturen und MEA-Konzentrationen durchgeführt.

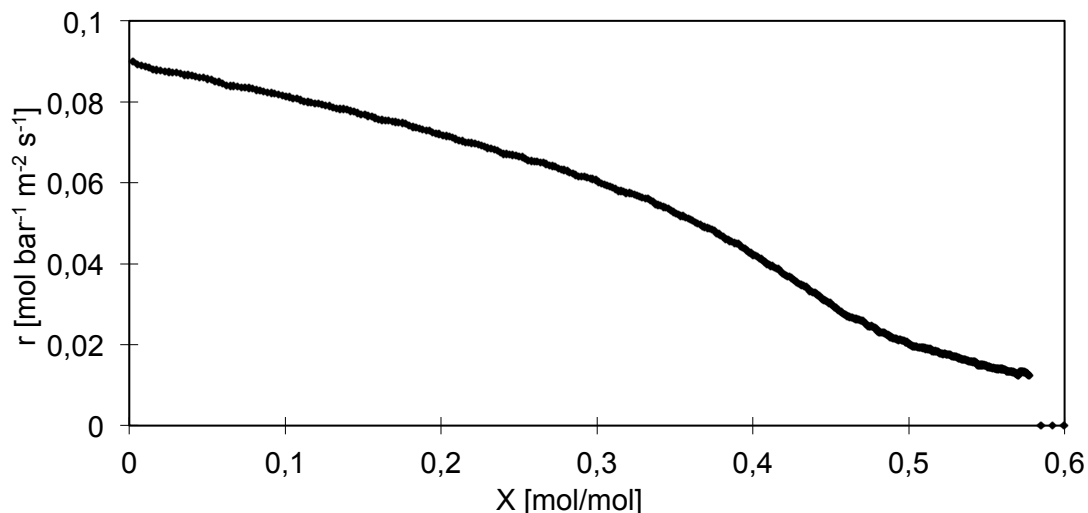
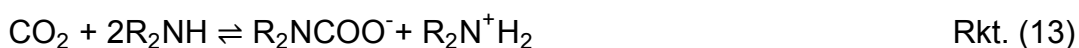


Abbildung 33: CO<sub>2</sub>-Massentransferrate in eine 1 mol/L MEA-Lösung bei 40 °C

Zum Vergleich mit Literaturdaten wurden an Hand der experimentell ermittelten Stoffstromdichten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion 2. Ordnung des CO<sub>2</sub> mit dem Amin in der Lösung berechnet.



Durch Einsetzen von (3.3.9) mit  $n_{\text{Rkt}} = 2$

$$\text{Ha} = \frac{1}{k_{i,l}} \sqrt{\frac{2}{n_{\text{Rkt}}+1} \cdot k_{n_{\text{Rkt}}} \cdot c_{i,l}^{n_{\text{Rkt}}-1} \cdot D_{i,l}} \quad (3.3.9)$$

in (3.3.21)

$$r_{\text{eff}} = A \cdot \frac{p_{i,g}}{\frac{RT}{k_{1,g}} + \frac{K_H}{k_{i,l} \cdot Ha}} \quad (3.3.21)$$

erhält man:

$$k_2 = \frac{J_l^2 \cdot K_{H,i}^2}{p_i^2 \cdot c_j \cdot D_{i,l} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)} \quad (5.3.1)$$

Zu berücksichtigen ist dabei, dass dieser Zusammenhang nur für schnelle Reaktionen mit  $Ha > 3$  Gültigkeit hat.

Die Berechnung der jeweiligen Geschwindigkeitskonstante erfolgt unter Verwendung der Diffusionskoeffizienten für  $\text{CO}_2$  in wässrigen Aminlösungen nach [Ko2001] und [Ver1988].

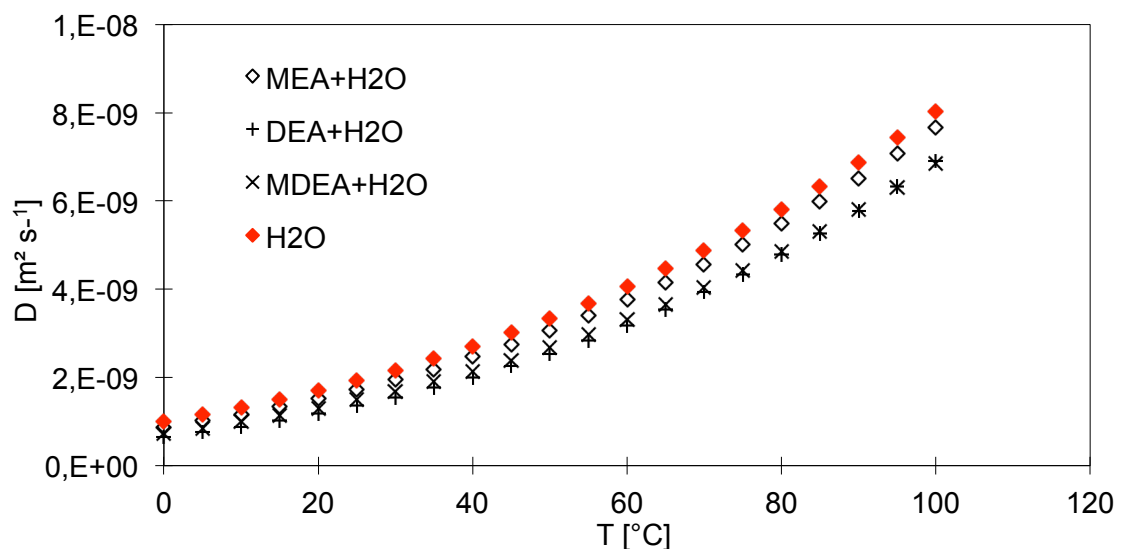


Abbildung 34: Berechnete Diffusionskoeffizienten von  $\text{CO}_2$  in Wasser und wässrigen 1 mol/L Aminlösungen nach [Ver1998] und [Ko2001]

Die benötigten Henry-Koeffizienten sowie gas- und flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizienten wurden zuvor experimentell ermittelt (Vgl. s. Abschnitt 5.2.2).

In der folgenden Abbildung sind die im Rahmen dieser Arbeit gemäß (5.3.1) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten im Vergleich zu Daten eines Reviews [Abo2003] dargestellt. Die Unterteilung der Literaturdaten erfolgt hier nach ihrem Publikationsjahrzehnt.

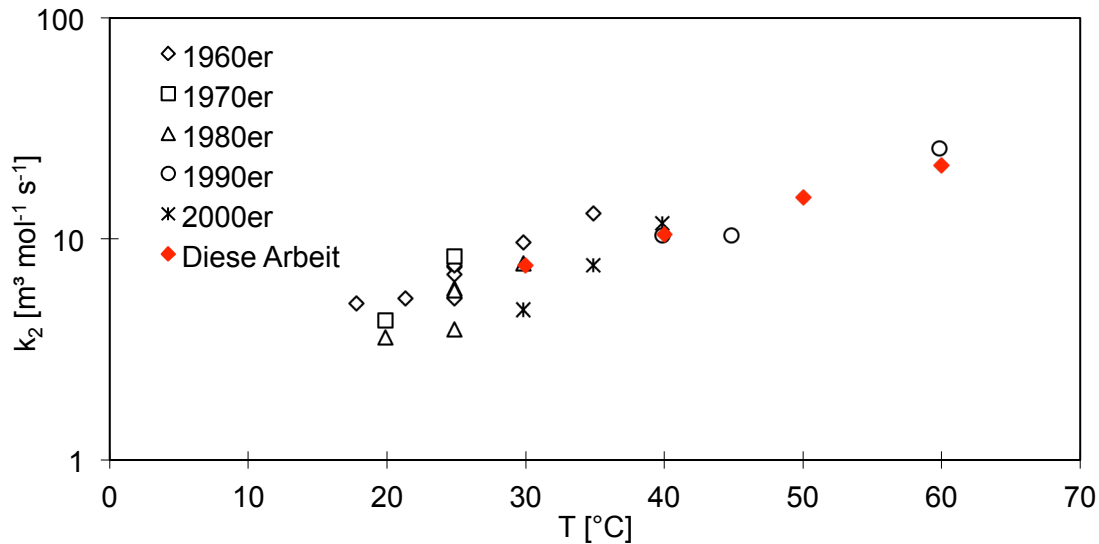


Abbildung 35: Vergleich ermittelter Geschwindigkeitskonstanten mit Literaturdaten[Abo2003]

Die Betrachtung der Literaturdaten ergibt, dass ein Großteil der publizierten Werte nur Temperaturen bis 40 °C umfasst und höhere Temperaturen bis hin zu 60 °C nur sehr vereinzelt publiziert wurden.

Die in dieser Arbeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für einen Temperaturbereich von 30-60 °C zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zu den in der Literatur angegebenen Werten. Auch in einem Temperaturbereich von 40-60 °C ist keine erhebliche Abweichung von den publizierten Literaturdaten erkennbar. Die gute Übereinstimmung mit Literaturwerten zeigt, dass der verwendete Aufbau und die Methodik der Auswertung auch für die Untersuchung schnellerer Stoffübergangsprozesse mit chemischer Reaktion geeignet sind.

Bemerkenswert ist, dass die publizierten Werte einer nicht unerheblichen Streuung unterliegen. Dies ist neben Abweichungen hinsichtlich der verwendeten Stoffdaten auch auf Ungenauigkeiten in der Interfacebestimmung zurückzuführen[Luo2012].

Mit Hilfe der zuvor bestimmten Stoffübergangskoeffizienten für die Gas- und Flüssigkeitsphase lässt sich des Weiteren nach folgender Definition auch der Gesamtstoffübergangskoeffizient berechnen:

$$\frac{1}{K_{G,i}} = \frac{1}{k_{g,i}} + \frac{1}{k_{l,i}} \quad (5.3.2)$$



Aus dem Verhältnis der einzelnen Stoffübergangskoeffizienten kann des Weiteren abgeleitet werden, welcher Anteil des Stofftransports den größten Einfluss auf die Gesamtgeschwindigkeit des Stoffübergangsprozesses hat.

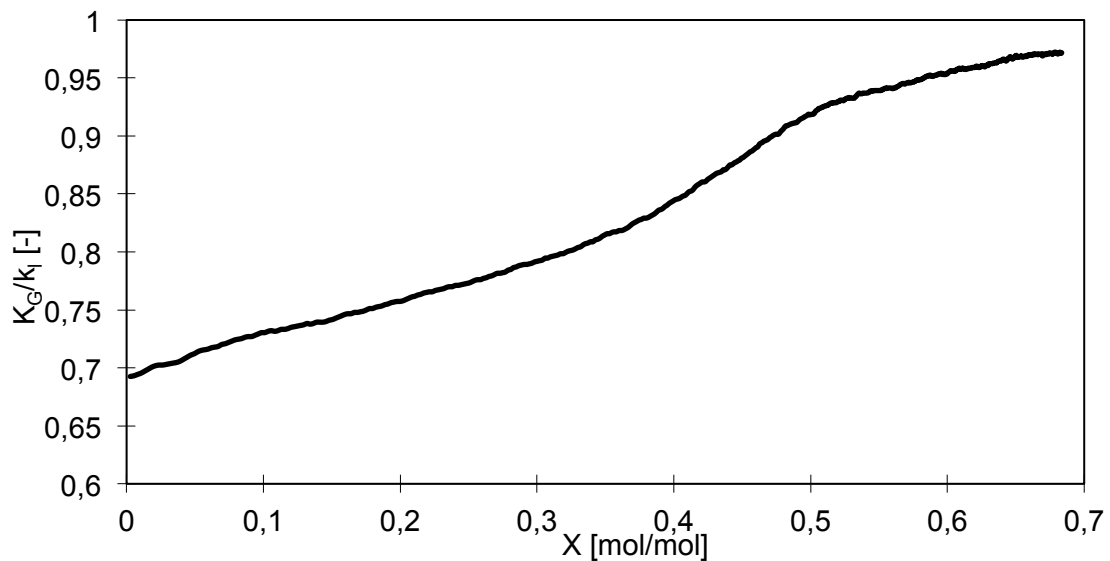


Abbildung 36: Anteil des flüssigkeitsseitigen Stoffübergangswiderstand am gesamten Stoffübergangswiderstand für eine 1 mol/L MEA-Lösung bei 40 °C

Hier wird deutlich, dass der flüssigkeitsseitige Stoffübergangswiderstand zu Beginn des Absorptionsprozesses etwa 70 % des gesamten Stoffübergangswiderstands ausmacht. Mit zunehmender Beladung steigt er bis hin zu einem Anteil von knapp 95 %. Das heißt die Absorption wird mit steigender  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Lösung zunehmend flüssigkeitsseitig transportlimitiert.

### 5.3.1.2 Desorptionsmessungen

Neben den zuvor beschriebenen Absorptionsversuchen wurden auch Desorptionsexperimente von  $\text{CO}_2$  aus MEA-Lösungen durchgeführt. Folgende Abbildung zeigt exemplarische Desorptionsstoffstromdichten von  $\text{CO}_2$  aus einer 1 mol/L MEA Lösung bei 60 °C. Im Vergleich dazu sind einige in [Jam2006] publizierte Werte unter den gleichen Bedingungen dargestellt.

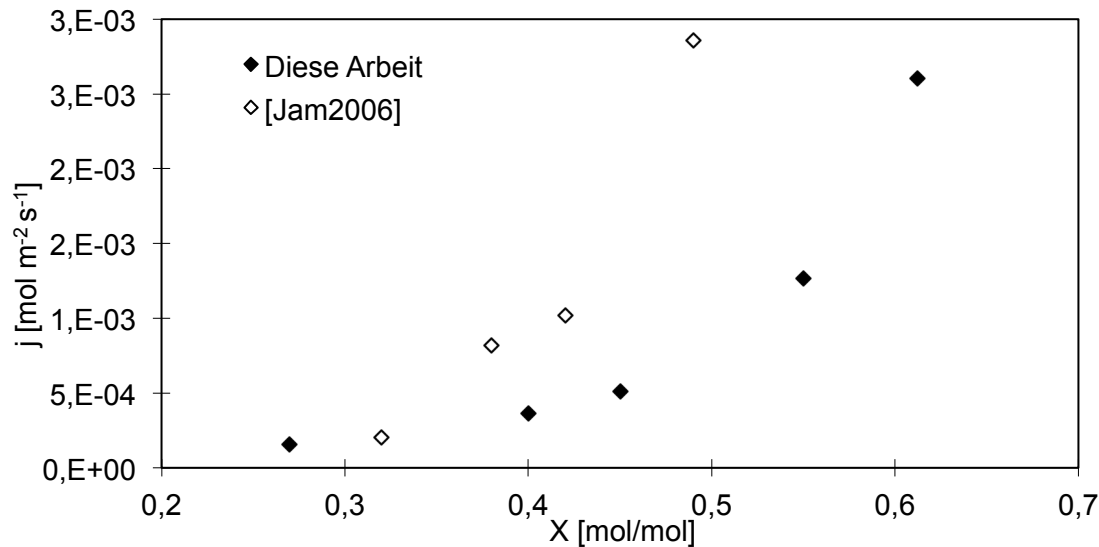


Abbildung 37: Auftragung der Desorptions-Stoffstromdichten von CO<sub>2</sub> aus einer 1 mol/L MEA-Lösung bei 60 °C

Im Vergleich zu den Literaturdaten sind sehr ähnliche Verläufe der gemessenen Stoffstromdichten mit abnehmender Beladung erkennbar. Insgesamt ergibt sich eine Verschiebung zu höheren Beladungen bei den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte.

Der Vergleich zu rein theoretisch ermittelten Werten[Mau2013] zeigt, dass diese eine erhebliche Abweichung von den experimentell ermittelten aufweisen. So wird hier für eine Beladung von 0,5 mol/mol bereits bei einer Temperatur von 30 °C ein Wert von ca  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  angegeben, welcher um den Faktor 10 höher ist als die hier bei einer Temperatur von 60 °C gemessenen Werte.

#### 5.3.1.3 Bestimmung von VLE-Daten aus kinetischen Messungen

In Verbindung mit den zuvor präsentierten Stoffstromdichten für die Absorption von CO<sub>2</sub> in wässrige MEA-Lösungen ist es möglich, die Gleichgewichtspartialdrücke und Beladungen von CO<sub>2</sub> zu ermitteln. Hierzu werden Ab- und Desorptionsversuche mit unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken unter sonst konstanten Versuchsbedingungen durchgeführt. Die Auftragung der so ermittelten Stoffstromdichten für eine Beladung gegen den jeweils vorliegenden CO<sub>2</sub>-Partialdruck ermöglicht die Bestimmung des Gleichgewichtspartialdrucks für die jeweilige Beladung.

Folgende Abbildung zeigt exemplarisch diese grafische Bestimmung für eine 4,91 mol/L MEA-Lösung bei 60 °C und einer Beladung von 0,5 mol/mol. Es

kann gezeigt werden, dass sich die gemessenen Stoffstromdichten innerhalb des betrachteten Bereichs proportional zum vorliegenden  $\text{CO}_2$ -Partialdruck verhalten. Rot gekennzeichnet ist der Gleichgewichtspartialdruck bei einem  $\text{CO}_2$ -Stoffstromdichte von null.

Unter Durchführung dieser Bestimmung bei verschiedenen Beladungen ist es möglich, ein vereinfachtes VLE-Diagramm für das System  $\text{CO}_2/\text{MEA}$  zu erstellen.

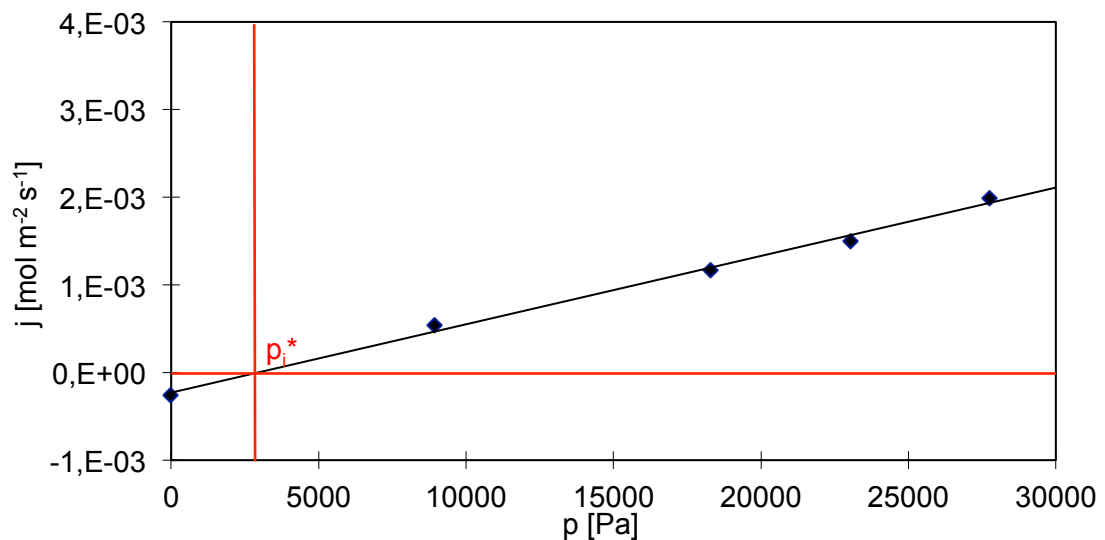


Abbildung 38: Grafische Bestimmung des Gleichgewichtspartialdrucks

Folgende Abbildung zeigt den Vergleich so ermittelter Gleichgewichtspartialdrücke mit einem mit ASPEN+ berechneten VLE-Diagramm.

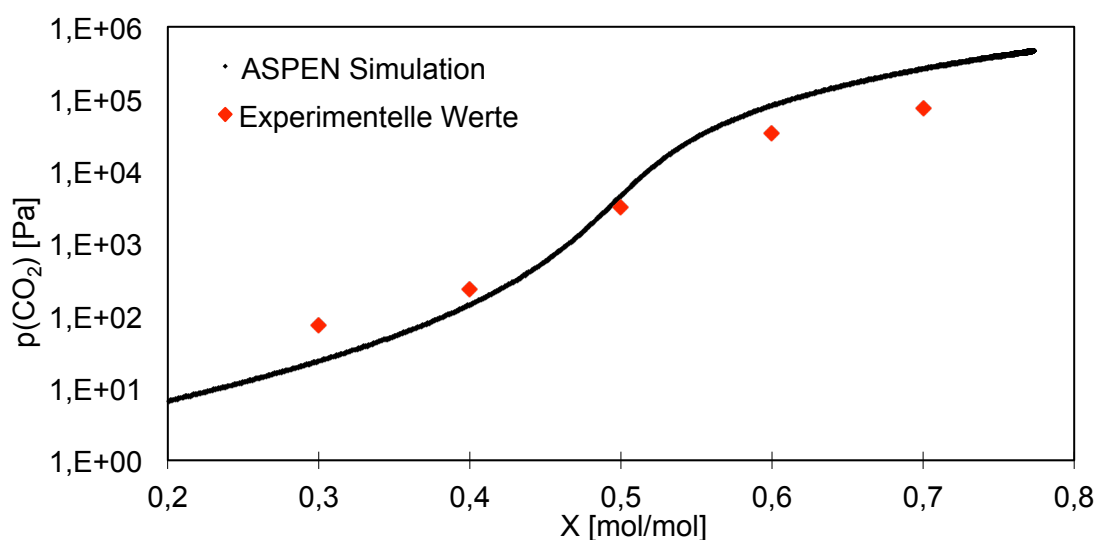


Abbildung 39: Vergleich experimenteller Daten mit ASPEN+ Simulation für 4,91 mol/L MEA bei 40 °C

Ermittelt werden die Gleichgewichtspartialdrücke nach obiger Methodik für einen Beladungsbereich von 0,3-0,7 mol/mol für eine 4,91 mol/L MEA-Lösung bei 40 °C. Insgesamt ergibt sich eine gute Übereinstimmung der so ermittelten Gleichgewichtspartialdrücke mit den Simulationsdaten aus ASPEN+.

Geringfügige Abweichungen sind auf die sich fortplanzenden Ungenauigkeiten der einzelnen kinetischen Messungen zurückzuführen.

### 5.3.1.4 Einfluss der CO<sub>2</sub>-Konzentration und Vergleich mit einer Base (NaOH)

In der folgenden Abbildung sind die initial gemessenen Desorptionsstoffstromdichten aus wässrigen MEA Lösungen der Konzentrationen 0,5-4,91 mol/L bei 60 °C gegen die CO<sub>2</sub>-Konzentration in Lösung aufgetragen.

Die Desorptionsgeschwindigkeit zeigt hier eine vergleichbare Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Konzentration in Lösung, wie bereits bei der Absorptionsgeschwindigkeit in Abschnitt (5.1.3) in Abhängigkeit der Amin-Konzentration untersucht wurde. Für die Desorption ist damit auch eine Beschleunigung um den Faktor der Hatta-Zahl zu erkennen.

Im Gegensatz dazu ist für die CO<sub>2</sub>-Desorption aus der wässrigen NaOH-Lösung (0,5-2 mol/L) festzuhalten, dass hier kein Unterschied in den gemessenen Stoffstromdichten in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Konzentration in Lösung ermittelt werden kann.

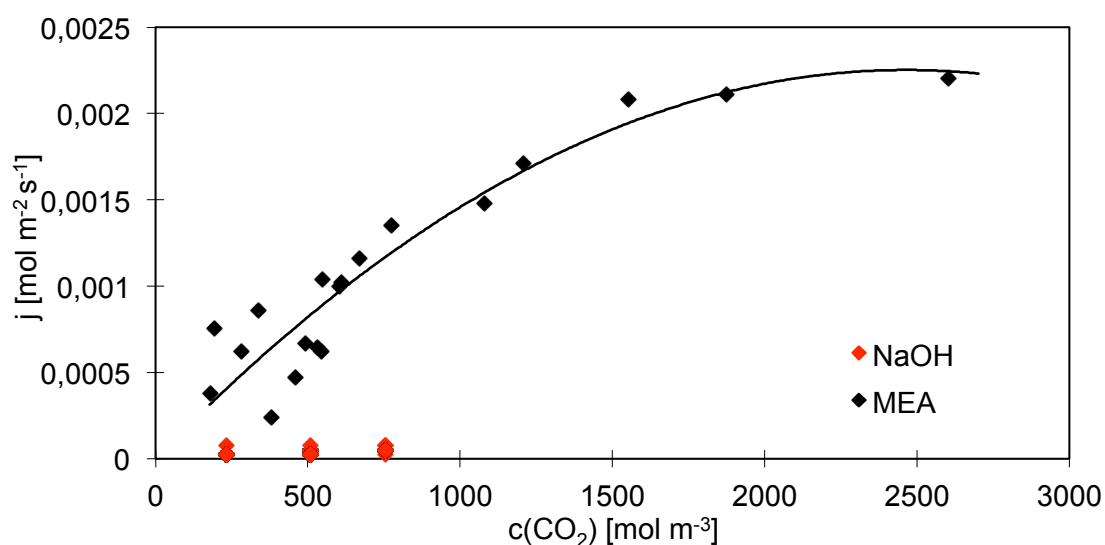


Abbildung 40: Vergleich der Desorptionsstoffstromdichten aus wässrigen MEA- und NaOH-Lösungen

Dies ist auf die irreversible Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{NaOH}$  zurückzuführen, welche daher keinen Beitrag zur Beschleunigung des Stoffübergangs bei der Desorption leisten kann. Die hier gemessenen Stoffstromdichten sind vergleichbar mit denen von  $\text{CO}_2$  aus reinem Wasser.

Für die Absorption hingegen ist auf Grund der dort ablaufenden Reaktion jedoch eine deutliche Beschleunigung des Stoffübergangs von  $\text{CO}_2$  in die Lösung messbar.

### 5.3.2 Kinetik der Ab- und Desorption in wässrige 2-(Methylamino)ethanol(MMEA)-Lösungen

#### 5.3.2.1 Absorptionsmessungen

Folgende Abbildung zeigt die gemessene  $\text{CO}_2$ -Massentransferrate in eine 1 mol/L 2-(Methylamino)ethanol-Lösung (MMEA) bei 40 °C.

Hier ist zu erkennen, dass die MMEA-Lösung bereits bei einer Konzentration von 1 mol/L eine mit einer 4,91 mol/L MEA-Lösung vergleichbare Massentransferrate bei der  $\text{CO}_2$ -Absorption aufweist. Somit ist mit einer Einsparung von 80 % der eingesetzten Aminmenge die gleiche initiale Absorptionsgeschwindigkeit erreichbar.

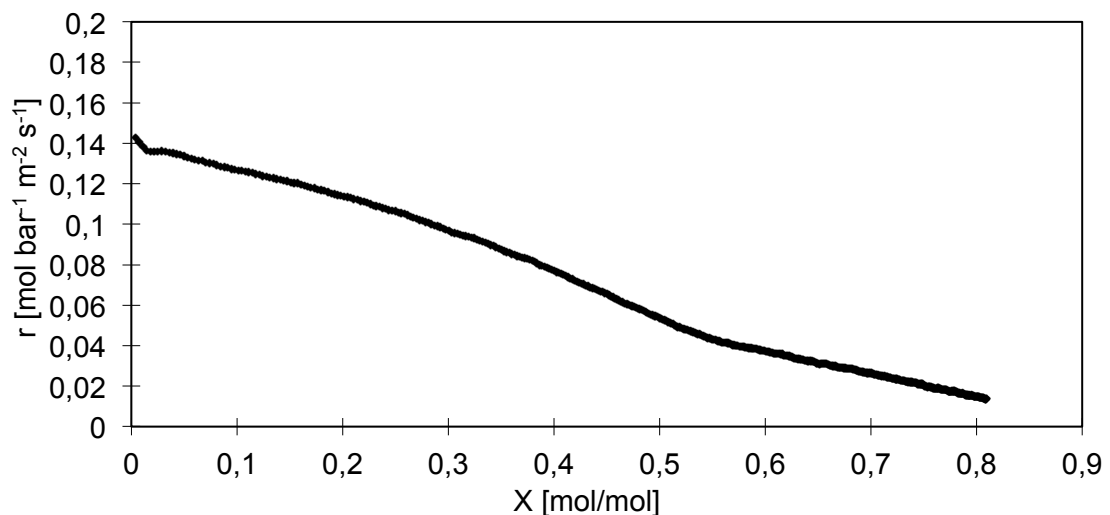


Abbildung 41:  $\text{CO}_2$ -Massentransferrate in eine 1 mol/L MMEA-Lösung bei 40 °C

Darüberhinaus ist festzuhalten, dass MMEA deutlich höhere Gleichgewichtsbeladungen, bei 40 °C etwa 0,8 mol/mol, als MEA (im Vergleich lediglich ca. 0,57 mol/mol) aufweist (s. Abbildung 33).

Die signifikant höhere Absorptionsgeschwindigkeit von MMEA im Vergleich zu MEA ist in der Methyl-Substitution des  $\alpha$ -C-Atoms zu sehen. Durch den +I-Effekt, den dieses auf die benachbarte Amino-Funktion ausübt, erhöht sich die Elektronendichte an der Amino-Funktion, welche die Basizität und damit auch Reaktivität gegenüber dem sauren  $\text{CO}_2$  beeinflusst (s. Abbildung 32). Eine detaillierte Diskussion folgt in einem späteren Abschnitt.

### 5.3.2.2 Desorptionsmessungen

Die Untersuchung der Desorptionsgeschwindigkeit von  $\text{CO}_2$  aus MMEA-Lösungen zeigt, dass diese in einer vergleichbaren Größenordnung zu der von MEA-Lösungen liegt (s. Abbildung 37).

Die in folgender Abbildung dargestellten Stoffstromdichten zeigen eine deutliche Zunahme der Desorptionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur sowie eine Abnahme der Gleichgewichtsbeladung mit steigender Temperatur.

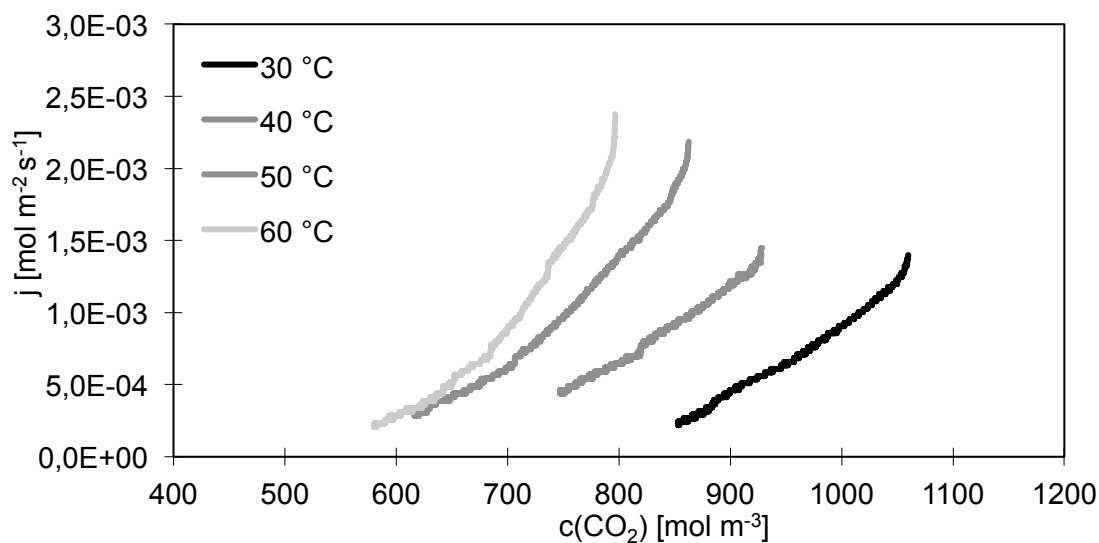


Abbildung 42: Gemessene Desorptionsstoffstromdichten aus 1 mol/L MMEA-Lösungen bei 30-60 °C

Weiterhin ist festzustellen, dass alle gezeigten Messungen einem ähnlichen Minimum der Stoffstromdichte von etwa  $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  entgegenstreben. Auch hier ist eine deutliche Abweichung zu ausschließlich theoretisch berechneten Werten [Mau2013] erkennbar.

### 5.3.3 Kinetik der Ab- und Desorption in wässrige Piperazin(Pz)-Lösungen

#### 5.3.3.1 Absorptionsmessungen

Die im Folgenden dargestellten Massentransferraten der CO<sub>2</sub>-Absorption in 1 mol/L Piperazin(Pz)-Lösungen bei einer Temperatur von 40 °C zeigen, dass dieses Amin eine erheblich schnellere CO<sub>2</sub>-Absorption als die zuvor betrachteten aufweist.

Das lässt sich auf 2 strukturelle Eigenschaften des Piperazin zurückführen. Zum Einen weist Piperazin zwei Amino-Funktionen auf, welche mit dem CO<sub>2</sub> reagieren können. Zum Anderen handelt es sich um ein zyklisches Amin mit sekundären Amino-Funktionen, welche ebenfalls durch die substituierten Alkylreste eine erhöhte Reaktivität gegenüber sauren Reaktanten aufweisen (s. Abbildung 32).

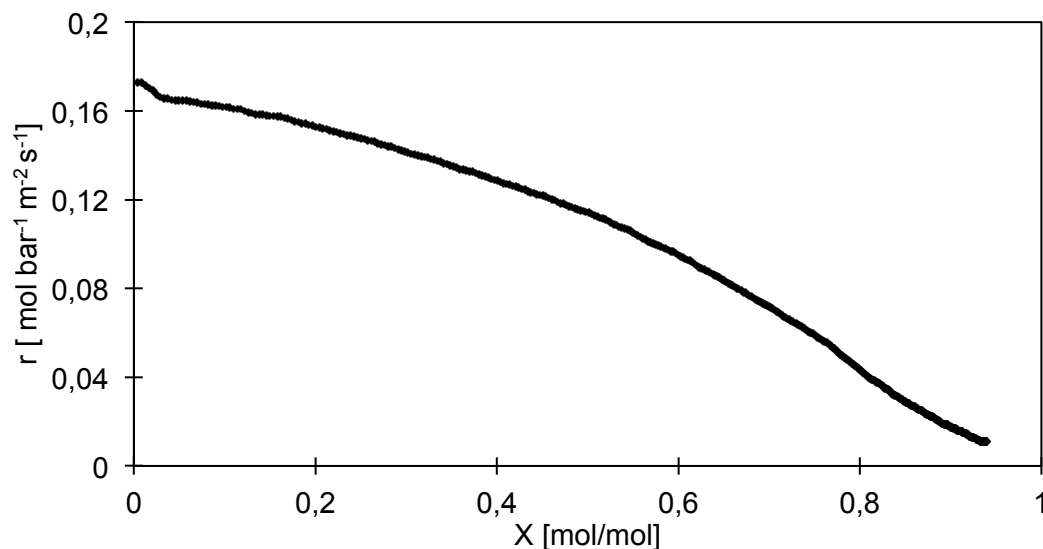


Abbildung 43: CO<sub>2</sub>-Massentransferrate in eine 1 mol/L Pz-Lösung bei 40 °C

Bei den gemessenen Massentransferraten lassen sich nur sehr geringe Unterschiede innerhalb eines Temperaturbereichs von 30-60 °C zu erkennen. Dies ist damit zu begründen, dass die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durch die erhebliche Abnahme der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in der Flüssigkeit mit steigender Temperatur zum Teil überkompensiert wird.

### 5.3.3.2 Desorptionsmessungen

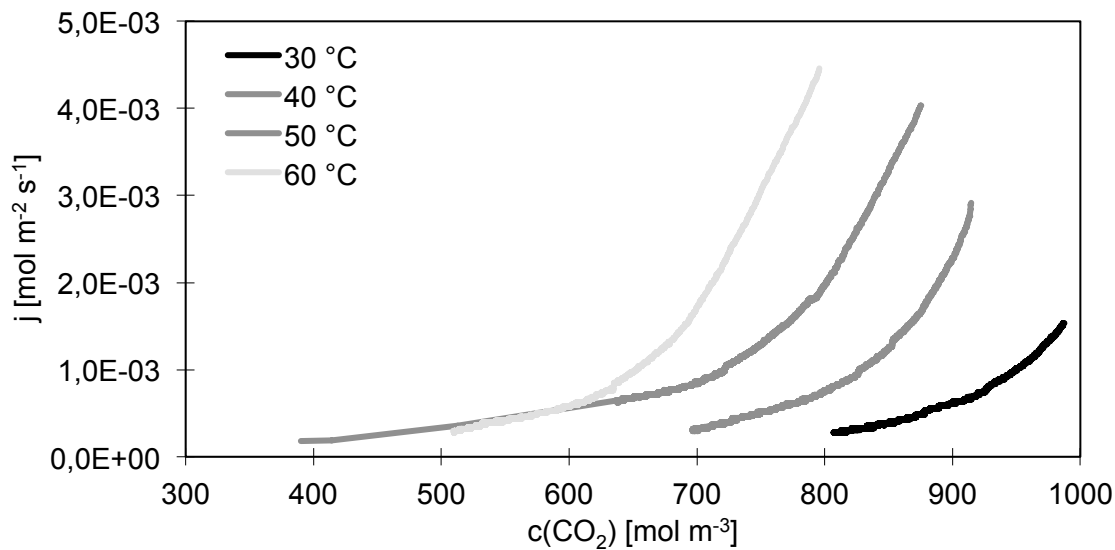


Abbildung 44: Gemessene Desorptionsstoffstromdichten aus 1 mol/L Piperazin-Lösungen bei 30-60 °C

Die Untersuchung der Desorptionsgeschwindigkeit von CO<sub>2</sub> aus wässrigen Piperazin-Lösungen ergibt, dass auch hier der Faktor der Beschleunigung der Desorption in etwa der Beschleunigung bei der Absorption entspricht. Auch hier ist innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs eine Zunahme der gemessenen Desorptionsstoffstromdichten um den Faktor fünf zu verzeichnen. Das bei allen Messungen angestrebte Minimum liegt auch hier in einer vergleichbaren Größenordnung wie bei den zuvor untersuchten Aminen.

### 5.3.4 Kinetik der Ab- und Desorption in wässrige Diethanolamin(DEA)-Lösungen

#### 5.3.4.1 Absorptionsmessungen

Folgend ist die CO<sub>2</sub>-Massentransferrate in eine 1 mol/L Diethanolamin(DEA)-Lösung bei 40 °C dargestellt.



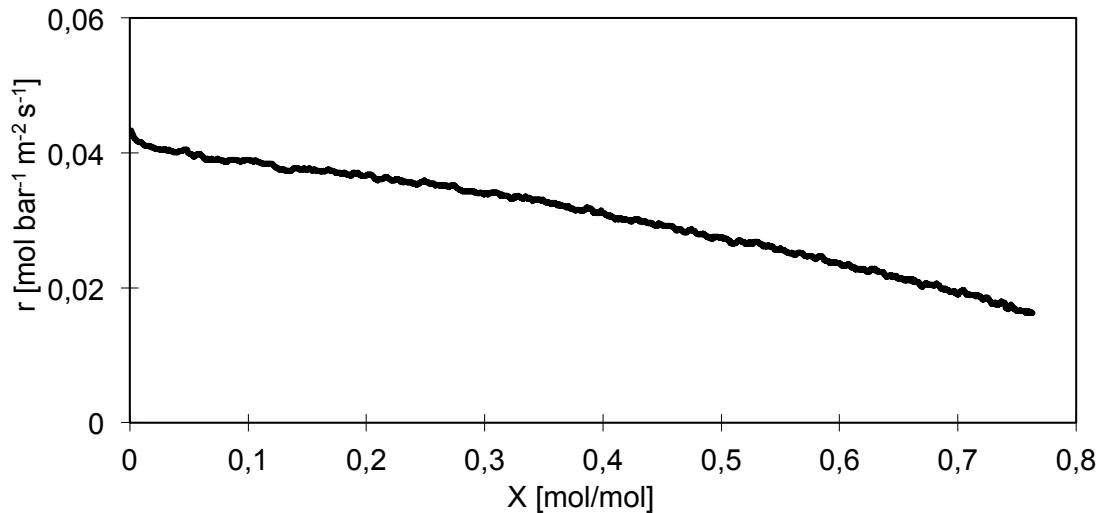


Abbildung 45: CO<sub>2</sub>-Massentransferrate in eine 1 mol/L DEA-Lösung bei 40 °C

Bei diesem sekundären Amin ist eine deutlich geringere initiale Massentransferrate als bei den zuvor untersuchten Aminen festzustellen. Dies ist hauptsächlich durch die elektronenziehenden Substituenten (-I-Effekt) zu begründen. Durch die verringerte Elektronendichte an der Amino-Funktion sinkt die Protonenaffinität deutlich, was in einer langsameren Reaktion mit Säuren (wie hier CO<sub>2</sub>) resultiert. Dennoch weist DEA eine vergleichsweise hohe Gleichgewichtsbeladung von über 0,7 mol/mol auf. Auf Grund seiner langsamen Kinetik ist es jedoch nur bedingt für den technischen Einsatz in reiner Form geeignet. Als Promotor für die Beschleunigung der CO<sub>2</sub>-Absorption in Carbonat-Lösungen wird es aktuell dennoch diskutiert [Fu2013].

#### 5.3.4.2 Desorptionmessungen

Folgende Abbildung zeigt einige ermittelte Messpunkte von CO<sub>2</sub>-Desorptionsstoffstromdichten aus 1 mol/L DEA-Lösungen im Vergleich zu Literaturdaten.

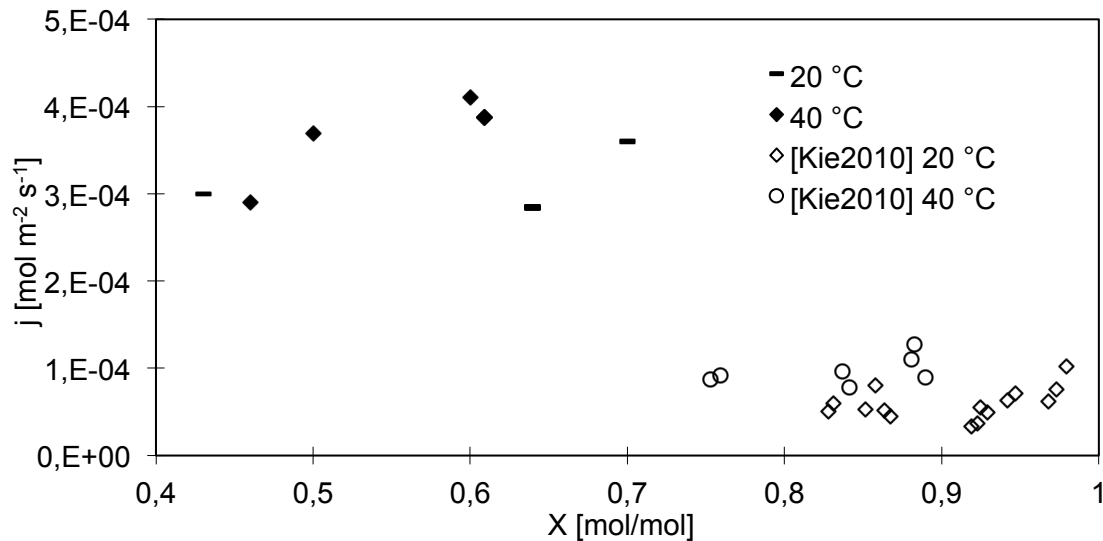


Abbildung 46: Auftragung der gemessenen CO<sub>2</sub>-Desorptionstroffstromdichten aus 1 mol/L DEA-Lösungen im Vergleich zu Literaturdaten[Kie2010]

Zunächst ist festzuhalten, dass die CO<sub>2</sub>-Desorption aus einer wässrigen DEA-Lösung etwa um den Faktor 10 langsamer verläuft als aus den zuvor untersuchten Aminen.

Der Vergleich zu den aufgeführten Literaturdaten lässt erkennen, dass die in der Literatur publizierten Werte etwa um die Hälfte geringer sind als die hier ermittelten. Zu berücksichtigen ist, dass in der entsprechenden Arbeit [Kie2010] ein „stirred cell“ Reaktor verwendet wurde, in welchem die Desorption lediglich durch eine Druckänderung innerhalb des Reaktors hervorgerufen wurde. Eine mögliche Akkumulation von CO<sub>2</sub> an der Grenzschicht, die die Triebkraft der Desorption deutlich verringern würde, wurde hier nicht explizit diskutiert. Außerdem sind die aufgeführten Stoffübergangskoeffizienten um eine Größenordnung geringer, als die in dieser Arbeit ermittelten, was ebenfalls eine Ursache für die geringere gemessene Desorptionsgeschwindigkeit sein kann.

### 5.3.5 Kinetik der Ab- und Desorption in wässrige Methyldiethanolamin(MDEA)-Lösungen

#### 5.3.5.1 Absorptionsmessungen

Die in der folgenden Abbildung dargestellte  $\text{CO}_2$ -Massentransferrate der Absorption in eine 1 mol/L MDEA-Lösung ist erheblich geringer als die der untersuchten primären und sekundären Amine.

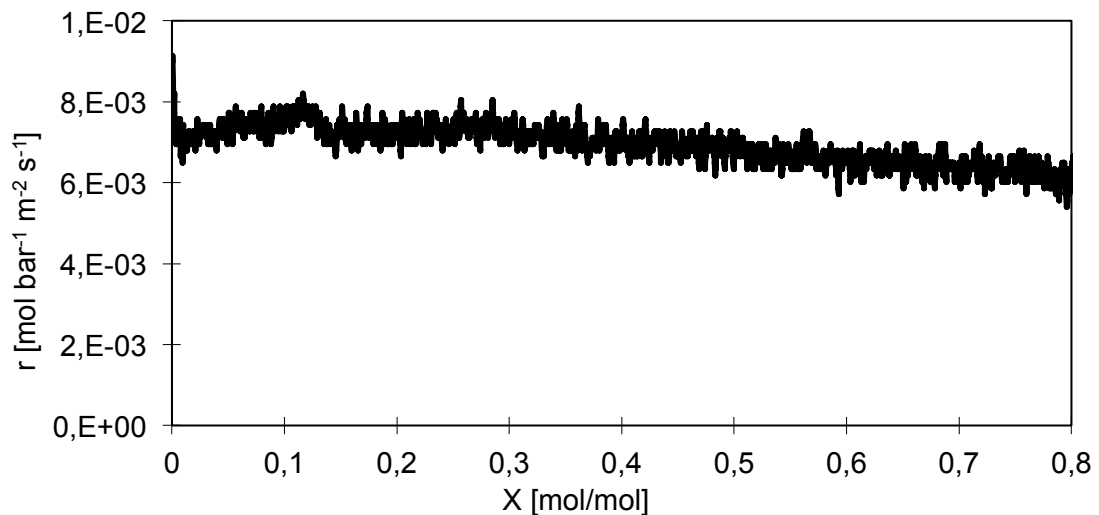


Abbildung 47:  $\text{CO}_2$ -Massentransferrate in eine 1 mol/L MDEA-Lösung bei 40 °C

Wie in Abschnitt (3.4.1) beschrieben, wirken tertiäre Amine lediglich als Basen zur Erhöhung der Hydroxidionen-Konzentration in der Lösung. Somit kann das  $\text{CO}_2$  lediglich mit diesen nach zuvor beschriebenem Schema reagieren, was auf Grund ihrer niedrigen Konzentrationen die langsame Massentransferrate begründet.

Unabhängig von der langsamen Reaktionskinetik kann bei tertiären Aminen eine sehr hohe Gleichgewichtsbeladung erreicht werden [Pux2009]. Auch sie werden in Verbindung mit sehr schnell reagierenden primären und sekundären Aminen zur Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Kapazität eines Waschmittels diskutiert [Bis2002].

#### 5.3.5.2 Desorptionsmessungen

Folgend sind die in einem Temperaturbereich von 30-60 °C gemessenen  $\text{CO}_2$ -Stoffstromdichten der Desorption aus 1 mol/L MDEA-Lösungen im Vergleich mit einigen Literaturdaten aufgetragen.

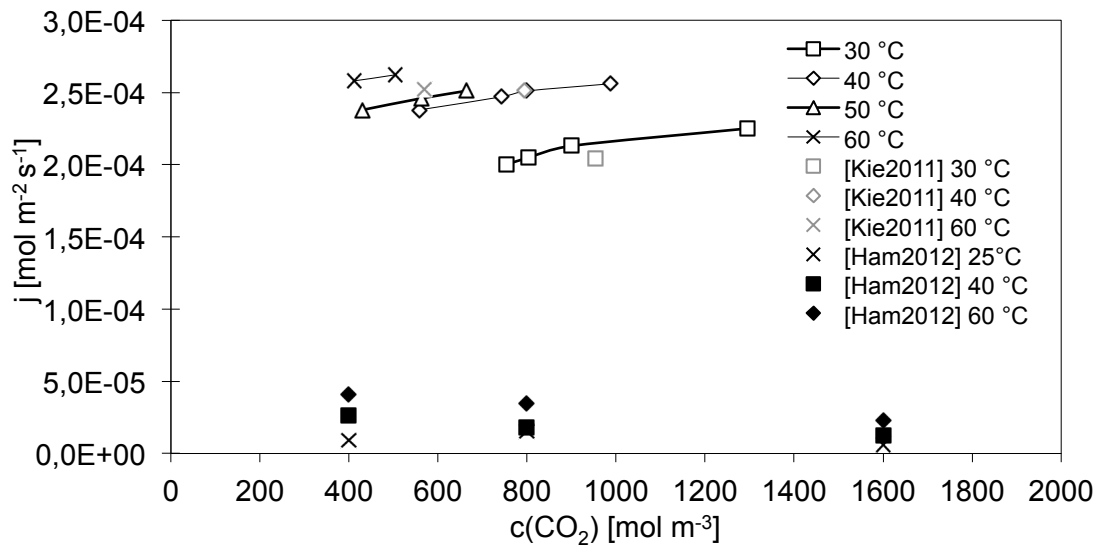


Abbildung 48: Auftragung der gemessenen CO<sub>2</sub>-Desorptionsstoffstromdichten aus 1 mol/L MDEA-Lösungen im Vergleich zu Literaturdaten [Ham2012] [Kie2011]

Innerhalb des hier untersuchten Temperaturintervalls ist nur eine sehr geringe Steigerung der Desorptionsstoffstromdichten hin zu höheren Temperaturen erkennbar.

Im Vergleich zu den verfügbaren Literaturdaten ist ebenfalls ersichtlich, dass sich diese Tendenz mit den publizierten Ergebnissen deckt. Innerhalb der verfügbaren Literaturdaten ist eine deutliche Streuung bis hin zu einer Größenordnung der Messergebnisse zu verzeichnen. In beiden Arbeiten [Ham2012] und [Kie2011] wurde jeweils mit einem „stirred cell“ Reaktor gearbeitet. Auffällig ist hier, dass bei [Ham2012] deutlich niedrigere Stoffstromdichten ermittelt wurden, obwohl Gas- und Flüssigkeitsphase getrennt voneinander mit Rührern durchmischt wurden, wohingegen bei [Kie2011] lediglich ein Rührer in der Flüssigkeit eingesetzt wurde.

Der Vergleich ergibt, dass die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte in sehr guter Übereinstimmung mit den in [Kie2011] dargestellten Ergebnissen sind, während die Daten von in [Ham2012] eine deutliche Abweichung zu niedrigeren Werten aufweisen.

Auffällig ist, dass hier eine gute Übereinstimmung mit [Kie2011] ermittelt werden kann, die Messungen der CO<sub>2</sub>-Desorption aus wässrigen DEA-Lösungen im Vergleich zu [Kie2010] jedoch eine deutliche Abweichung zeigen. Die Versuchsparameter in [Kie2010] und [Kie2011] zeigen keine signifikanten Abweichungen, mit denen diese Unterschiede zu erklären wären.

## 5.4 Kinetik der Wechselwirkungen mit Carbonat-Amin-Blends

Neben dem Einsatz reiner Aminlösungen wird auch die Verwendung von Carbonat-Amin-Blends vielfach untersucht (u.a. [Ast1981][Beh2011][Beh2013a][Cul2006]). Auf Grund seiner guten Löslichkeit wird hierfür in der Regel Kaliumcarbonat verwendet.

Der Vorteil dieser Formulierungen ist, dass ein erheblicher Anteil an Amin in der Waschlösung eingespart und durch Carbonate substituiert werden kann. Dadurch können Lösungen geringerer Korrosivität und Toxizität erreicht werden. Weiterhin erhöht sich die Haltbarkeit solcher Formulierungen drastisch, da die eingesetzten Carbonate keiner messbaren Degradation durch Schadkomponenten unterliegen.

Für alle folgenden Untersuchungen wurde ebenfalls immer Kaliumcarbonat als verwendetes Carbonat ausgewählt.

Eine ausführliche Diskussion entsprechender Absorptionsmessungen ist in [Mau2013] zu finden, so dass hier das Augenmerk auf dem Einfluss der Verwendung von Carbonat-Amin-Blends auf den Desorptionsprozess liegt.

### 5.4.1 Desorptionsmessungen

In der Literatur [Mah1983] wurde bereits ein Einfluss der Carbamatstabilität auf die Desorptionsgeschwindigkeit von CO<sub>2</sub> aus Aminlösungen diskutiert. demnach führt ein instabiles Carbamat zu einer Beschleunigung der CO<sub>2</sub>-Desorption nach folgendem Schema [Fer2012][McC2011]:



Über eine schnelle Carbamat-Bildung aus Hydrogencarbonat und Amin in Lösung ist es möglich, das in der Lösung als Hydrogencarbonat vorliegende CO<sub>2</sub> deutlich schneller zu desorbieren als durch die direkte Dissoziation des Hydrogencarbonats.

Folgende Abbildung zeigt die gemessenen Stoffstromdichten der  $\text{CO}_2$ -Desorption bei 60 °C aus einer reinen 1 mol/L MEA-Lösung (rot) und aus entsprechenden Lösungen mit Zugabe von Kaliumcarbonat (grau).

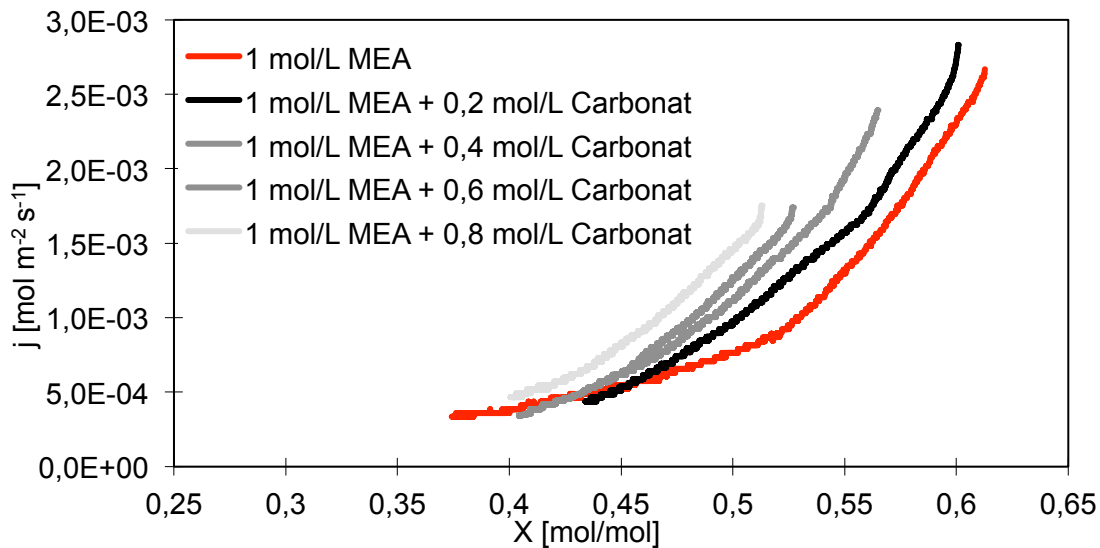


Abbildung 49: Gemessene Desorptionsstoffstromdichten aus Carbonat-MEA-Lösungen bei 60 °C

Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Zugabe von Kaliumcarbonat mit zunehmender Carbonatmenge zu einer deutlichen Verringerung der Stoffstromdichten der  $\text{CO}_2$ -Desorption im Vergleich zur reinen Aminlösung führt.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass MEA ein vergleichsweise stabiles Carbamat [Fer2012][McC2011] bildet und somit die Desorption nach Gleichung (5.4.1) nicht signifikant beschleunigt. Im Gegensatz dazu führt die erhöhte Basizität der Lösung durch Zugabe des Carbonats zu einer besseren  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit und damit geringeren Triebkraft zur Desorption.

Insgesamt ist bei allen Lösungen ein sehr gleichmäßiger Verlauf der Desorptionsstoffstromdichten, ähnlich der reinen Aminlösung, zu erkennen.

In folgender Abbildung ist diese Auftragung für eine 1 mol/ Piperazin-Lösung und entsprechende Carbonat-Piperazin-Blends dargestellt.

Hier ist zu erkennen, dass durch die Zugabe von Kaliumcarbonat eine Verringerung der gemessenen Stoffstromdichten der Desorption bis zu einer Carbonatzugabe von 0,4 mol/L zu verzeichnen ist. Ab einer Zugabe von 0,6 mol/L Kaliumcarbonat stellt sich eine deutliche Beschleunigung der  $\text{CO}_2$ -Desorption aus den Lösungen ein.

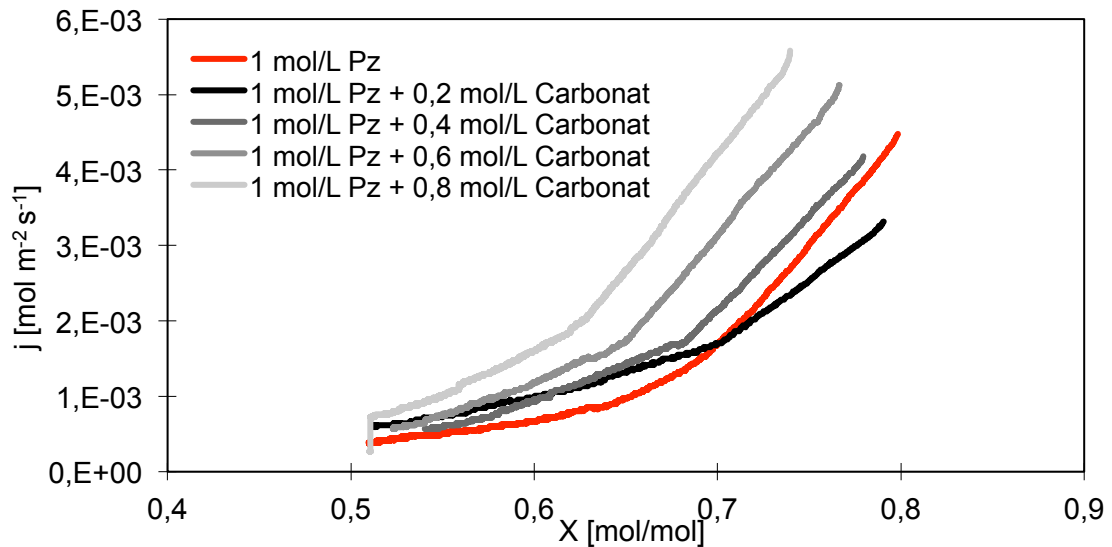


Abbildung 50: Gemessene Desorptionsstoffstromdichten aus Carbonat-Pz-Lösungen bei 60 °C

Wie nach Gleichung (5.4.1) beschrieben, ist dies hier auf das vergleichsweise instabile Carbamat des Piperazins [Bis2000], [Fer2012] zurückzuführen.

Dabei führt die Bildung des Carbamats aus freiem Amin und Hydrogencarbonat in der Lösung zu einer Beschleunigung der Desorption, da dieser Reaktionspfad deutlich schneller beschriftet wird als die Dissoziation des Hydrogencarbonats zu  $\text{CO}_2$  und Hydroxidionen.

Eine vergleichbare Auftragung der Desorptionsstoffstromdichten von  $\text{CO}_2$  aus DEA und Carbonat-DEA-Blends ist in folgender Abbildung dargestellt.

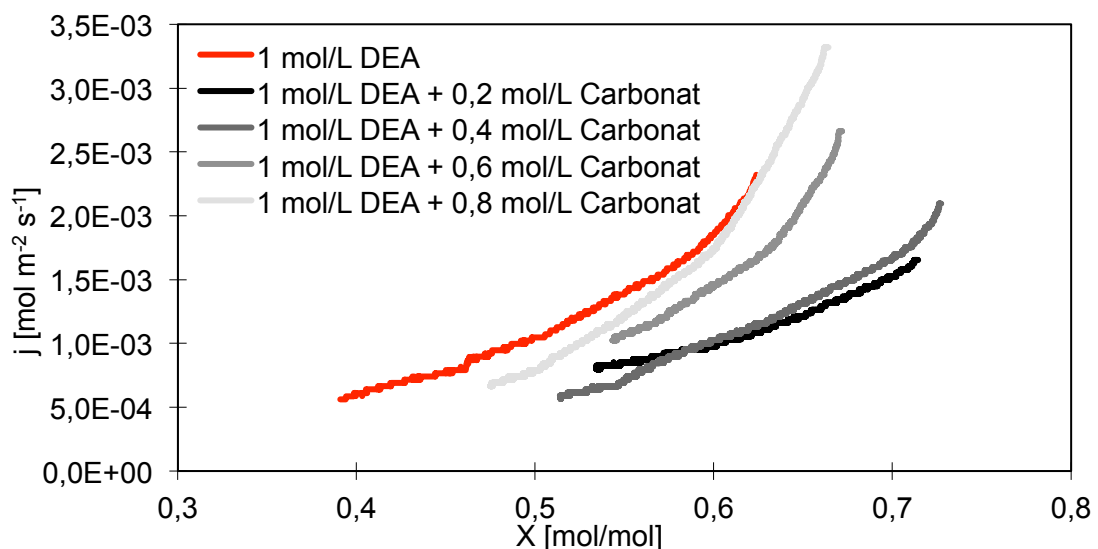


Abbildung 51: Gemessene Desorptionsstoffstromdichten aus Carbonat-DEA-Lösungen bei 60 °C

Auch hier gilt, dass eine Kaliumcarbonat-Zugabe bis 0,4 mol/L insgesamt zu einer Verlangsamung der Desorptionsgeschwindigkeit führt. Ab einer Zugabe von 0,6 mol/L ist auch hier eine deutliche Steigerung der Desorptionsgeschwindigkeit erkennbar. Diese fällt sogar noch erheblicher aus als beim zuvor dargestellten Piperazin.

#### 5.4.2 Einfluss der Carbamat-Stabilität

In der folgenden Abbildung sind einige Carbamat-Stabilitätskonstanten  $K_{\text{Carb}}$  aus verschiedenen Literaturstellen [Aus1989], [Par2002], [McC2002], [Sar1983], [Fer2012], [Bis2000] gegen die jeweiligen  $pK_s$ -Werte der Amine [DaS2006] aufgetragen.

Daraus ergibt sich, dass die für MEA publizierten Werte der Carbamat-Stabilitätskonstanten  $k_{\text{Carb}}$  einer deutlichen Streuung von bis zu einer Größenordnung unterliegen. Das ist zum Teil auf die unterschiedlichen Bestimmungsmethoden - experimentell und theoretisch - zurückzuführen. Wie bereits in Abschnitt 5.3.1 diskutiert, können schon geringe Variationen in verwendeten Stoffdaten oder minimale Ungenauigkeiten in Parameterabschätzungen zu erheblichen Differenzen in den ermittelten Ergebnissen führen.

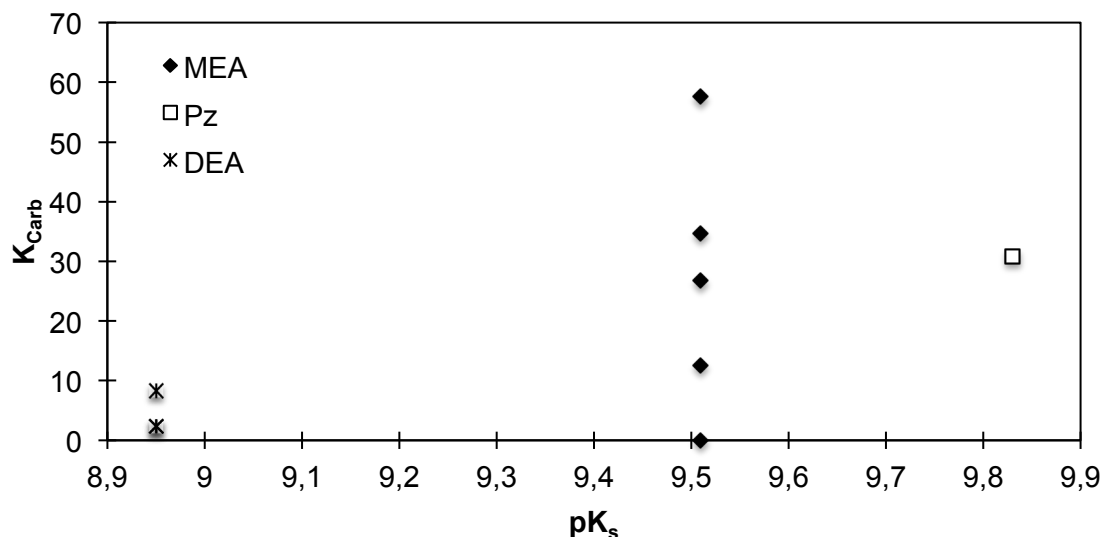


Abbildung 52: Auftragung von Carbamat-Stabilitäts-Konstanten gegen  $pK_s$ -Werte der jeweiligen Amine

Gerade die hier aufgetragenen Werte für MEA zeigen erhebliche Variationen. Außerdem ist festzuhalten, dass einige Untersuchungen zwar eine gewisse Korrelation zwischen  $pK_s$ -Wert und  $K_{\text{Carb}}$ -Wert gezeigt haben [Ver1996], in neu-



eren Arbeiten [DaS2006] jedoch deutlich wird, dass beide Werte jeweils die Gleichgewichte zweier verschiedener Systeme beschreiben. So sind in einigen Fällen zwar Zusammenhänge erkennbar, die sich jedoch nicht zu allgemeinen Gesetzmäßigkeiten zusammenfassen lassen. Weiterhin wird der Einfluss sterischer Effekte auf die Stabilität der Carbamate von Aminen diskutiert [Sar1983]. Innerhalb der hier dargestellten Werte ist zu erkennen, dass MEA die höchste Carbat-Stabilität aufweist, was sich auch mit den im vorherigen Abschnitt dargestellten Ergebnissen deckt. So kann hier durch Carbonat-Zugabe keine Steigerung der gemessenen Desorptionsgeschwindigkeiten über den nach (5.4.1) beschriebenen Reaktionspfad gemessen werden.

Im Gegensatz dazu zeigen die untersuchten Carbonat-Piperazin-Blends eine messbare Erhöhung der Desorptionsgeschwindigkeit unter Carbonat-Zugabe. Dies ist auf den, wie in obiger Abbildung ersichtlich, niedrigeren  $K_{\text{Carb}}$ -Wert von Piperazin zurückzuführen, welcher damit eine Reaktion nach (5.4.1) zur  $\text{CO}_2$ -Desorption begünstigt.

Die Untersuchung von Carbonat-DEA-Blends zeigt ebenfalls eine deutliche Steigerung der gemessenen Desorptionsgeschwindigkeiten. Auch hier ist die Ursache im sehr instabilen Carbat des Diethanolamin zu sehen, welches die niedrigste Stabilität unter den hier verglichenen Carbamaten aufweist.

## 5.5 Versuche an der Technikumsanlage

Mit Hilfe der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Technikumsanlage ist es möglich Waschmittelformulierungen, die sich bei Laboruntersuchungen als sehr vielversprechend herauskristallisiert haben, in einem technischen Maßstab unter realen Kraftwerksbedingungen zu untersuchen.

Eine detaillierte Auflistung und Positionierung der verschiedenen Messstellen innerhalb der Anlage, die für die Versuchsauswertung verwendet werden, ist in einem genauen Flowsheet im Anhang zu finden.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen handelt es sich um erste Orientierungsversuche mit der beschriebenen Technikumsanlage. Diese Versuche wurden mit der Referenzsubstanz MEA 30 mass.-% (4,91 mol/L) durchgeführt. Auf Basis dieser Versuche kann eine Einordnung der Anlagenperformance im Vergleich zu anderen Anlagen erfolgen. Außerdem dienen diese

Versuche zur Validierung des in einem folgenden Abschnitt vorgestellten kinetischen Modells.

Bei allen folgenden zeitabhängigen Auftragungen werden die jeweils gemessenen Parameter gegen die Versuchszeit nach Versuchsbeginn aufgetragen. Bei allen im Folgenden beschriebenen Versuchen wurden die Kolonnen der Anlage sowohl gas- als auch flüssigkeitsseitig seriell betrieben. Der Gasvolumenstrom lag konstant bei  $500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ .

### 5.5.1 Betrieb der Anlage

In diesem Abschnitt erfolgt die Auswertung einiger Messdaten an Hand einer exemplarischen Versuchsfahrt der Anlage.

Zur Inbetriebnahme der Anlage werden zunächst alle Flüssigkeitskreisläufe hochgefahren und über die Regelung des Leitsystems entsprechend der jeweiligen Vorgaben betrieben.

Folgende Abbildung zeigt die gemessenen Amin-Volumenströme an den Durchflussmessern ABS-F01/F02/F04. Hierbei wird die Pumpleistung von ABS-PMP7, der Pumpe nach dem Amintank und vor ABS-F04 durch das Leitsystem vorgegeben. Die Pumpleistungen und damit die anderen Volumenströme werden über die Füllstände der Kolonnensümpfe geregelt.

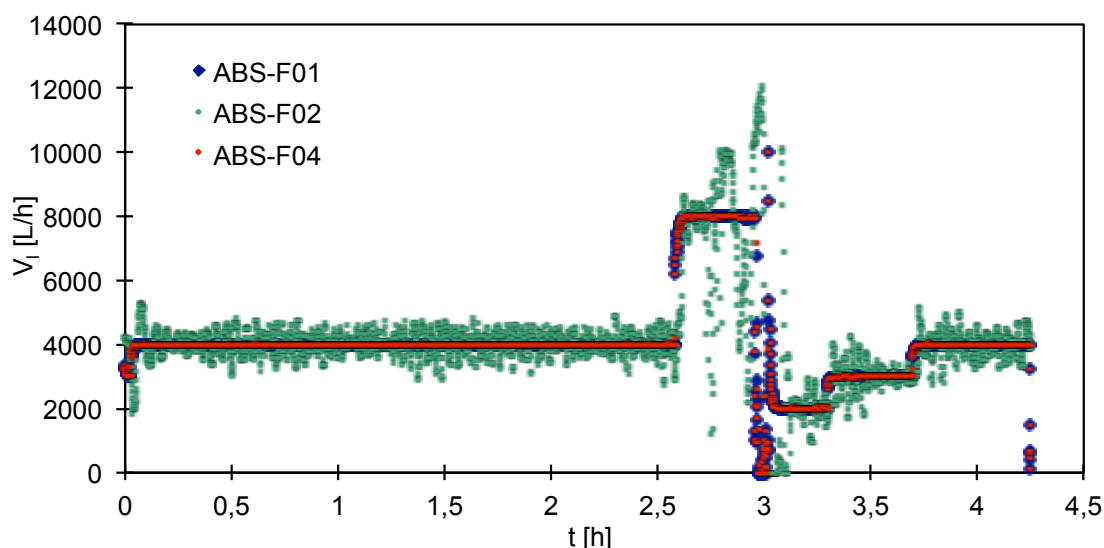


Abbildung 53: Auftragung der gemessenen Amin-Volumenströme während einer Versuchsfahrt

In dieser Auftragsung ist zu erkennen, dass der vorgegebene Volumenstrom von  $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  über eine Dauer von ca. 2,5 h konstant gehalten wird. Die über die Kolonnenfüllstände geregelten Volumenströme weisen hingegen nur eine geringe Streuung um den Sollwert auf.

Variationen des vorgegebenen Volumenstroms (bei 2,5 h, 3 h, 3,2 h, 3,7 h) werden durch die Regelung ebenfalls ohne signifikantes Schwingen des Kreislaufs in kurzer Zeit eingestellt.

Nach Einstellung eines stabilen Amin-Kreislaufs wird der Thermalöl-Kreislauf in Betrieb genommen und mit Hilfe von Niederdruckdampf des Kraftwerks (6 bar,  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) aufgeheizt.

Die Temperaturverläufe der Gas- und Ölleitung vor und nach dem Wärmetauscher zwischen Niederdruckdampf (STM-T01) und Thermalöl (STM-T02) ist folgender Abbildung zu entnehmen.

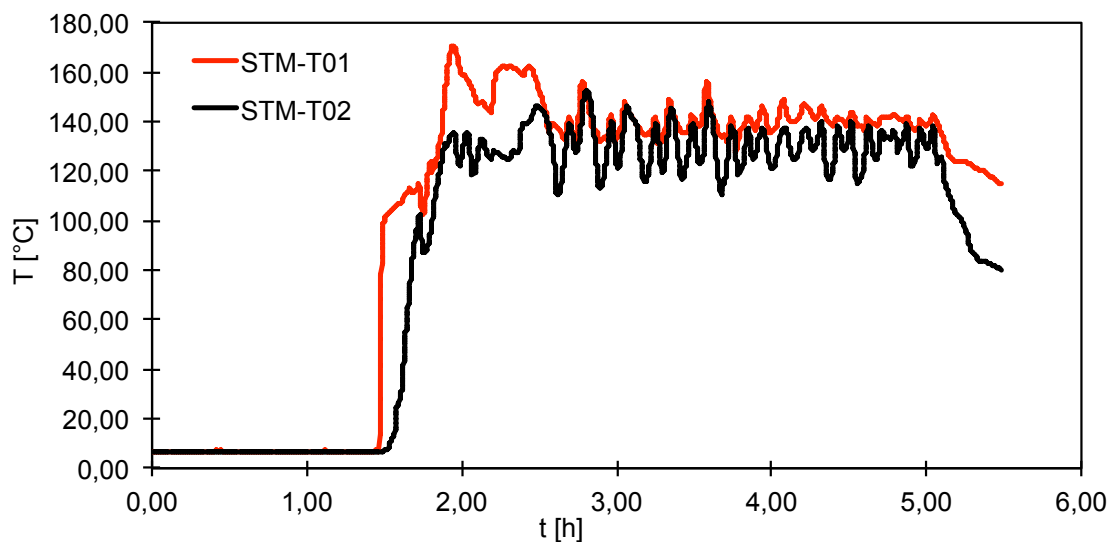


Abbildung 54: Auftragung der gemessenen Temperaturverläufe während des Aufheizens der Anlage

Die Aufheizung der Dampfleitung und des Thermalöls auf die Betriebstemperatur erfolgt dabei sehr schnell. Das Einhalten einer vorgegebenen Temperatur ist nur unter deutlichen Temperaturschwankungen möglich. Diese resultieren aus Dampfschüben durch das Öffnen und Schließen eines Dampfregeventils vor dem Wärmetauscher.

Die folgende Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der Desorbersumpftemperatur (STR-T02) im Vergleich zum Temperaturverlauf des Thermalöls. Im Ver-

gleich zu den Temperaturschwingungen in der Dampfleitung ergeben sich nur sehr geringe Schwingungen in der Sumpftemperatur des Desorbers (STR-T02).

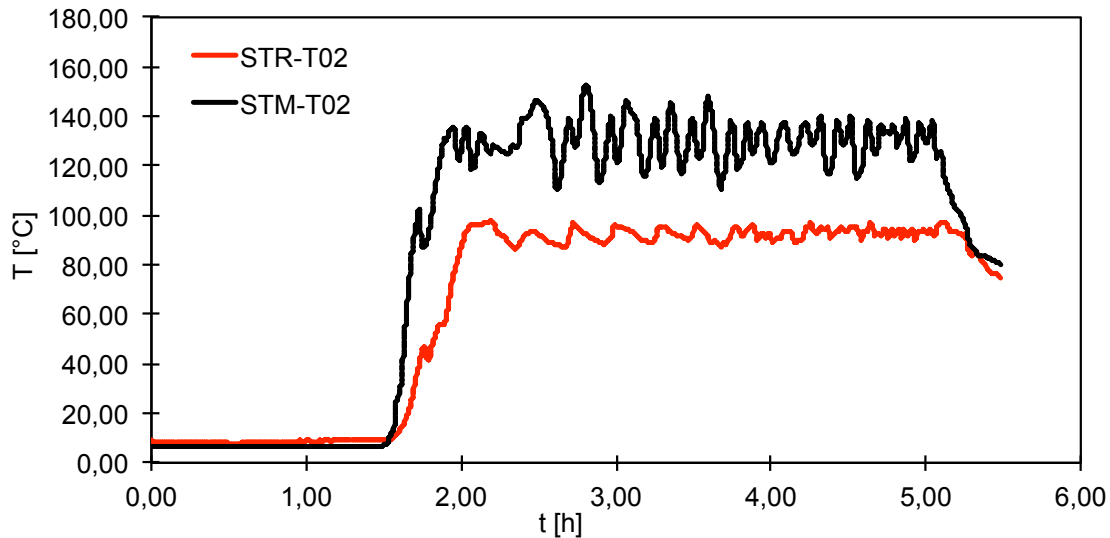


Abbildung 55: Auftragung des gemessenen Temperaturverlaufs des Desorbersumpfs

Dies zeigt, dass eine gute Dämpfung der Temperaturschwankungen am Wärmetauscher zwischen Dampf und Thermalöl durch die weitere Wärmeübertragung an die Aminlösung erfolgt. Damit können zu starke Temperaturschwankungen des Waschmittels ausgeschlossen werden, welchen die Einstellung eines stabilen Betriebspunkts erheblich erschweren würden.

Durch die Temperaturerhöhung im Desorber wird die Desorption bereits absorbierten  $\text{CO}_2$  aus dem Waschmittel begünstigt und das Waschmittel damit regeneriert. Als Indikator für diesen Vorgang lässt sich der pH-Wert der Aminlösung verwenden.

In der folgenden Abbildung sind die pH-Wert-Verläufe der Aminlösung vor (ABS-pH02) und nach (ABS-pH01) dem Desorber in Abhängigkeit der Versuchszeit aufgetragen.

Hier wird deutlich, dass der pH-Wert der Aminlösung vor dem Desorber nach Rauchgasübernahme in die Anlage (etwa nach 2,2 h) stark abfällt. Dies ist auf die zunehmende Beladung des Amins mit  $\text{CO}_2$  zurückzuführen, welche auf Grund der ablaufenden Reaktionen in einer pH-Wertabnahme der Lösung resultiert.

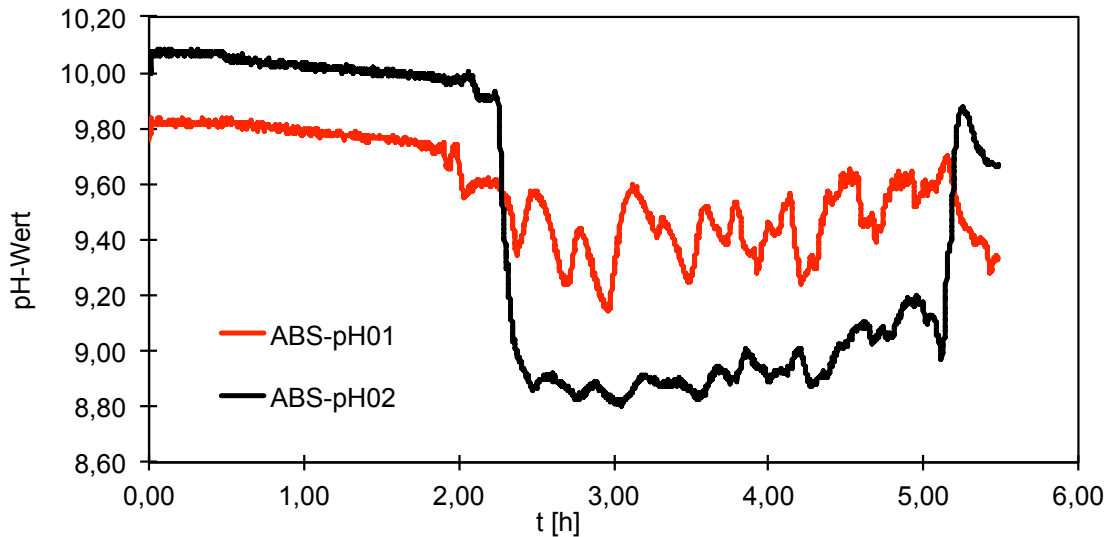


Abbildung 56: Auftragung der gemessenen pH-Werte vor (ABS-pH02) und nach Desorber (ABS-pH01)

### 5.5.2 Einfluss des L/G-Verhältnisses

Folgende Abbildung zeigt die Abhängigkeit der erreichten Abscheideleistung vom Flüssigkeits- zu Gasverhältnis ( $L/G$  [ $L\ m^{-3}$ ]).

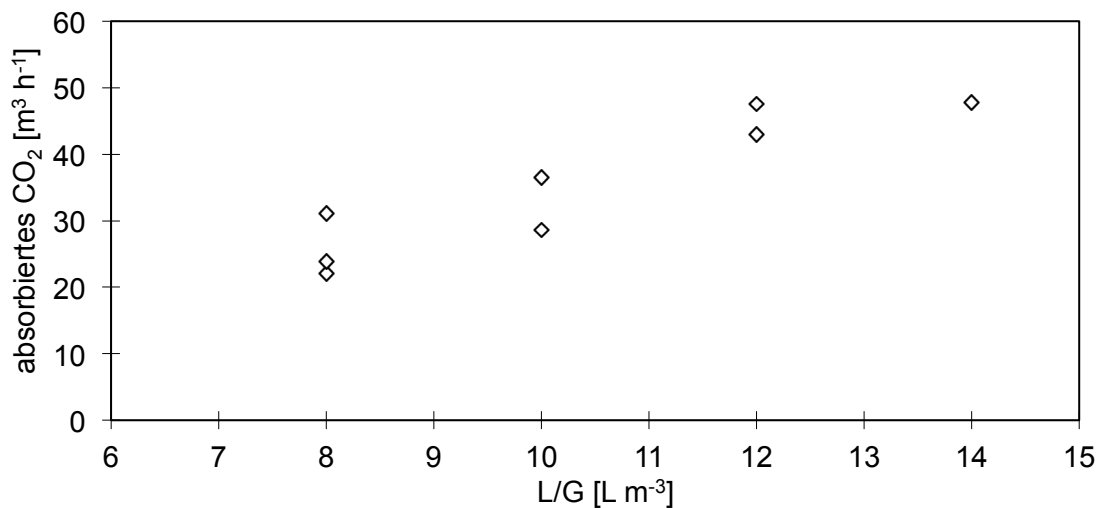


Abbildung 57: Auftragung der ermittelten CO<sub>2</sub>-Abscheideleistung im seriellen Betrieb in Abhängigkeit des L/G-Verhältnisses

Deutlich erkennbar ist hier, dass eine Zunahme des L/G-Verhältnisses zu einer Steigerung der erreichten Abscheideleistung führt. Der Zusammenhang zwischen absorbiertem CO<sub>2</sub> und L/G-Verhältnis ist innerhalb des betrachteten Bereichs annähernd proportional.

Die Zunahme der Abscheideleistung ist in der größeren Menge an zur Verfügung stehendem Flüssigkeitsvolumen und damit freiem Amin zu sehen. Hierdurch werden entlang der Kolonnen insgesamt niedrigere Waschmittelbeladungen erreicht, was in einer schnelleren Kinetik der Absorption resultiert. Dadurch kann mehr CO<sub>2</sub> pro Zeit- und Volumenelement abgeschieden werden.

### 5.5.3 Einfluss der Desorber-Temperatur

Die Vorbeladung der Aminlösung bei Eintritt in die Absorber hat einen großen Einfluss auf die erreichbare Abscheideleistung unter gegebenen Betriebsparametern.

Die Einstellung der Vorbeladung kann unter sonst konstanten Parametern über die Temperatur des Desorbers und damit die dort vorherrschende Gleichgewichtseinstellung bei der Regeneration des Amins erfolgen.

In der folgenden Abbildung sind die erreichten Abscheideleistungen in Abhängigkeit der jeweiligen, mittleren Desorbertemperatur (Mittelwert aller gemessenen Temperaturen im Desorber über 20 s vor Analyse der Gaszusammensetzung) aufgetragen. Die Auftragung erfolgte für Flüssigkeitsvolumenströme von 4000-7000 L h<sup>-1</sup>.

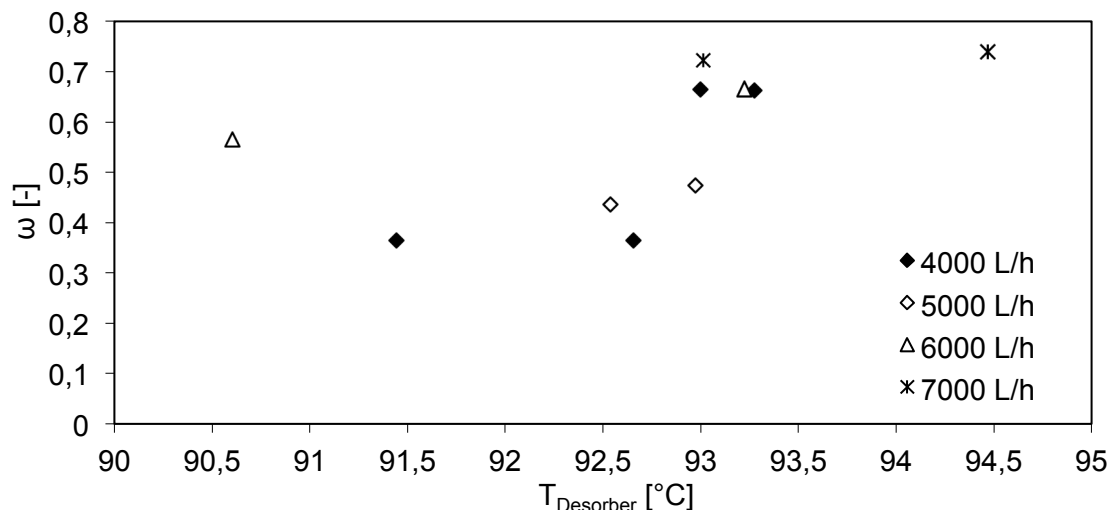


Abbildung 58: Auftragung der ermittelten CO<sub>2</sub>-Abscheideleistung im seriellen Betrieb in Abhängigkeit der mittleren Desorbertemperatur

Innerhalb der Messwerte für einen Flüssigkeitsvolumenstrom ist deutlich zu erkennen, dass die Abscheideleistung mit zunehmender Desorbertemperatur (damit sinkender Vorbeladung des Amins) ebenfalls steigt.

Des Weiteren nimmt auch hier die Abscheideleistung mit steigenden Flüssigkeitsvolumenströmen tendenziell ebenfalls zu.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der  $\text{CO}_2$ -Abscheidung unter Berücksichtigung der jeweiligen Flüssigkeitsvolumenströme, so ist festzustellen, dass diese mit zunehmendem Flüssigkeitsumlauf abnimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Gleichgewichtsverschiebung und damit Abnahme der Vorbeladung des Amins bei niedrigen Flüssigkeitsvolumenströmen stärker ausfällt, als bei höheren Volumenströmen. Damit wird so eine deutlichere Beschleunigung der Kinetik hervorgerufen.

#### 5.5.4 Einfluss der Basizität des Waschmittels

Die Messung der Basizität der Aminlösung über den pH-Wert, welcher während des Anlagenbetriebs kontinuierlich und online erfasst werden kann, liefert in erster Näherung Informationen über die Beladung des Waschmittels. Durch die Säure-Base-Reaktion zwischen Amin und  $\text{CO}_2$  sinkt der pH-Wert der Waschlösung mit zunehmender Beladung ab [Mau2013].

Folgende Abbildung zeigt eine Auftragung der erreichten Abscheideleistungen in Abhängigkeit des lean-pH-Werts (ABS-pH01), also des pH-Werts vor Eintritt der Aminlösung in die Absorber.

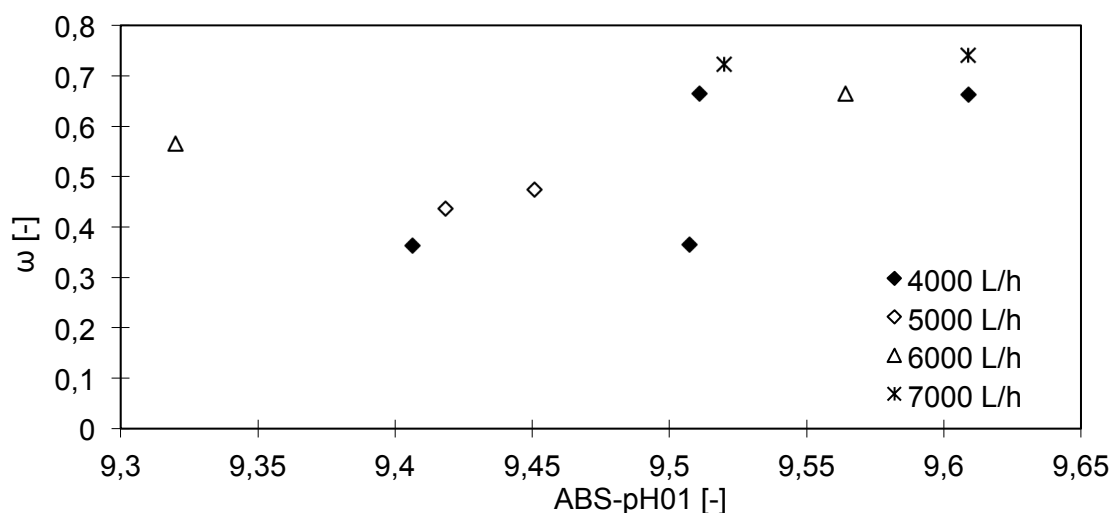


Abbildung 59: Auftragung der ermittelten  $\text{CO}_2$ -Abscheideleistung im seriellen Betrieb in Abhängigkeit des lean-pH-Werts

Hier lassen sich vergleichbare Trends wie im vorherigen Abschnitt erkennen. Mit steigendem lean-pH-Wert nimmt auch die erreichbare Abscheideleistung

ebenfalls deutlich zu. In Abhängigkeit der unterschiedlichen Flüssigkeitsvolumenströme wird auch hier sichtbar, dass diese Zunahme für die niedrigen Flüssigkeitsumläufe deutlich stärker ausfällt, als für die höheren Flüssigkeitsumläufe.

Betrachtet man im Vergleich die Abhängigkeit der Abscheideleistung von dem rich-pH-Wert für verschiedene Flüssigkeitsvolumenströme in der nachstehenden Abbildung, so zeigt sich auch hier, dass die Abscheideleistung mit steigendem pH-Wert tendenziell zunimmt.

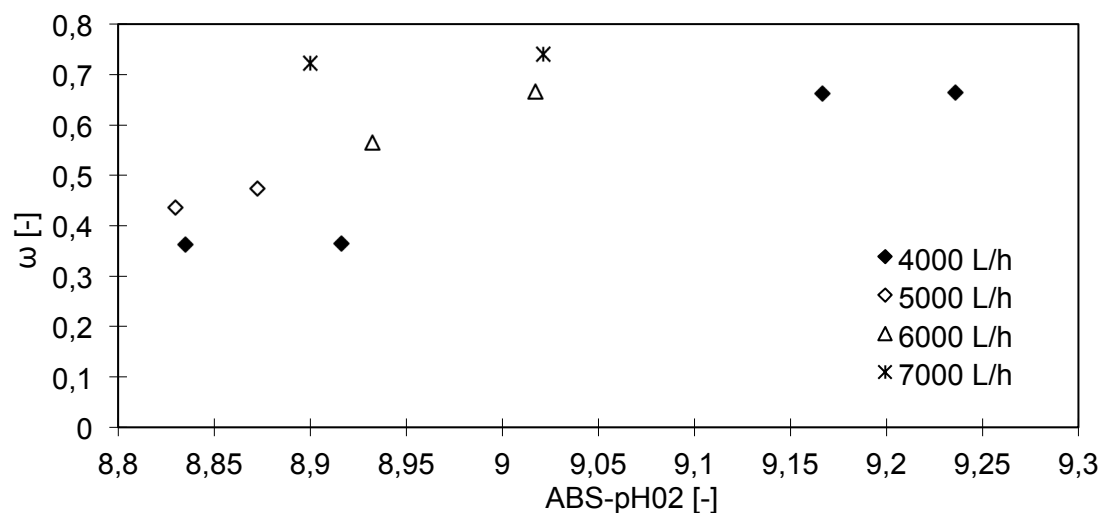


Abbildung 60: Auftragung der ermittelten CO<sub>2</sub>-Abscheideleistung im seriellen Betrieb in Abhängigkeit des rich-pH-Werts

Dies ist damit zu begründen, dass die Kinetik der CO<sub>2</sub>-Absorption in wässrige MEA-Lösungen erst ab einer Beladung von etwa 0,3 (Vgl. s. Abbildung 31) stärker abfällt. Somit ist eine niedrige lean- und rich-Beladung bei höheren pH-Werten für die gesamte Abscheideleistung auf Grund der insgesamt höheren Absorptionsgeschwindigkeit aus kinetischer Sicht immer vorteilhaft.

Auch hier gilt, dass der Einfluss des pH-Werts mit zunehmendem Flüssigkeitsvolumenstrom sinkt. Dies ist auf das insgesamt sinkende Beladungsintervall zwischen lean- und rich-Beladung bei steigender, zur Verfügung stehender A-min-Menge zurückzuführen.



### 5.5.5 Einfluss der Absorber-Temperatur

Neben der Abhängigkeit der Abscheideleistung von der mittleren Desorbertemperatur ist auch die Abhängigkeit von der mittleren Absorbertemperatur zu betrachten. Eine mit Abbildung 55 vergleichbare Auftragung ist in der folgenden Abbildung für die mittlere Absorbertemperatur durchgeführt worden.

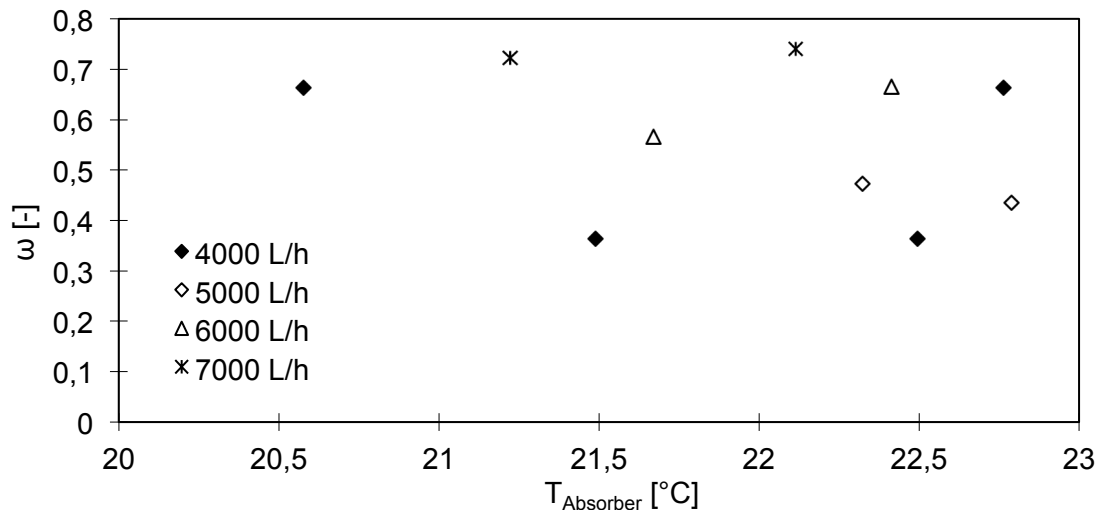


Abbildung 61: Auftragung der ermittelten  $\text{CO}_2$ -Abscheideleistung im seriellen Betrieb in Abhängigkeit der mittleren Absorbertemperatur

Hier wird keine klare Abhängigkeit der Abscheideleistung von der Absorbertemperatur sichtbar. Zwar können vereinzelt Zunahmen der Abscheideleistungen in Abhängig steigender Absorbertemperaturen gemessen werden, jedoch liegen auch genau gegenläufige Trends vor.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Temperatur innerhalb des hier dargestellten Bereichs nur einen sehr geringen Einfluss auf die effektive Absorptionsgeschwindigkeit hat und damit andere Faktoren, wie z.B. den Einfluss der lean-Beladung, nicht überkompensieren kann.

## 5.6 Modellierung des CO<sub>2</sub>-Abscheideprozesses

### 5.6.1 Modelltypen

Für die Modellierung von Absorptions- und Desorptionskolonnen können prinzipiell zwei Ansätze verwendet werden; „equilibrium“ und „rate based“ [Wan2011].

Beim Gleichgewichtsansatz „equilibrium“ wird von theoretischen Stufen ausgegangen, innerhalb derer sich chemische und energetische Gleichgewichte einstellen. Dieser Ansatz kann in der Regel nur für rein physikalische Prozesse angewendet werden.

Zur Berücksichtigung chemischer Reaktionen, welche nicht immer einen Gleichgewichtszustand erreichen, werden kinetische „rate based“ Modelle verwendet. Hier gehen die kinetischen Parameter eines Systems in Abhängigkeit der jeweiligen Reaktionsbedingungen direkt in das Modell ein.

Im folgenden ist eine Unterteilung verschiedener Modelle mit zunehmender Komplexität nach [Ken2001] dargestellt.

#### Equilibrium

1. Annahme theoretischer Stufen mit Gleichgewichtseinstellung auf jeder Stufe
2. Berücksichtigung der chemischen Gleichgewichte im Bulk der Phasen

#### Rate based

3. Kinetik des Stoffübergangs (Massentransferrate) zwischen beiden Phasen wird berücksichtigt (nur gültig für schnelle Reaktionen  $Ha > 3$ ) (s. Kapitel 3.3.2)
4. Berücksichtigung der Enhancement-Faktoren; Reaktionen laufen nur in den Grenzfilmen ab; Bulkphasen befinden sich im chemischen Gleichgewicht
5. Stofftransportwiderstände, Aktivitäten und Elektrolytkonzentrationen werden berücksichtigt

### 5.6.2 Modellerstellung

Mit der Zielsetzung ein Modell zu verwenden, welches auf Basis weniger Labordaten eine erste Einschätzung der Performance eines bestimmten Waschmittelsystems ermöglicht, ist eine vergleichsweise einfache Berechnungsmethodik mit dennoch ausreichender Genauigkeit zu gewährleisten.

Die Verwendung der zuvor beschriebenen Gleichgewichtsmodelle ist auf Grund der in wässrigen Aminlösungen ablaufenden Reaktionen nicht sinnvoll, da sie diese nicht hinreichend genau beschreiben können.

Die Verwendung eines kinetischen Modells des Typs 5 liefert zwar die detailliertesten Ergebnisse, erfordert jedoch auch eine erhebliche Menge an chemischen und physikalischen Daten des jeweils zu untersuchenden Systems.

Das im Folgenden beschriebene Modell ist daher aus zuvor genannten Gründen den Typen 3 und 4 zuzuordnen. Es stellt eine Variation eines bereits in [Mau2013] vorgestellten Modells dar und wird hier ebenfalls kritisch an Hand von experimentellen und Literaturdaten validiert.

Den Berechnungen liegen dabei folgende Annahmen zu Grunde:

- Das Rauchgas besteht lediglich aus Stickstoff,  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf.
- Das Rauchgas wird als mit Wasserdampf bei der jeweiligen Temperatur gesättigt angenommen.
- Alle Anlagen-Komponenten werden als thermisch ideal betrachtet, d.h. es gibt keine Wärmeverluste über die Außenwände der Kolonnen.
- Die verwendeten Massentransferraten werden in Abhängigkeit des jeweils vorliegenden Partialdrucks und der Konzentration der Aminlösung berechnet.
- Die Reaktionskinetik in Abhängigkeit der Waschmittelerwärmung wird berücksichtigt.
- Es wird keine Zwischenkühlung verwendet.
- Es wird die Änderung der Absorptionenthalpie in Abhängigkeit der  $\text{CO}_2$ -Beladung des Waschmittels berücksichtigt.
- Die Änderung der Wärmekapazität des Waschmittels wird nicht berücksichtigt.
- Pump- und Kühlleistungen werden nicht berücksichtigt.



Hier wiederum ist die Stoffstromdichte eine Funktion folgender Parameter innerhalb des Elements i:

$$j_{\text{abs},i} = f(p_{\text{CO}_2,i}, c_{\text{Amin},i}, T_i) \quad (5.6.4)$$

Prinzipiell gibt es zwei Berechnungsmöglichkeiten, aus denen andere Rahmenbedingungen resultieren:

1. Vorgabe der zu erreichenden Abscheideleistung unter gegebenem Kolonnendurchmesser - Kolonnenhöhe variiert in Abhängigkeit der Abscheidung (Variation der Länge der Elemente i)
2. Vorgabe der Kolonnengeometrie - Abscheidung variiert in Abhängigkeit der sonstigen Parameter (Volumenströme, Partialdrücke usw.) (Variation der Abscheidung je Element i)

Dabei lässt sich der Gesamtabscheidegrad der Kolonne nach folgender Formel berechnen:

$$\varphi = 1 - \left( \frac{n_{\text{CO}_2,\text{rich}} - \sum_{i=1}^j n_{\text{abs},i}}{n_{\text{CO}_2,\text{rich}}} \right) \quad (5.6.5)$$

Um die Aufheizung des Waschmittels durch die ablaufenden Reaktionen zu berücksichtigen, werden neben den kinetischen Daten außerdem noch Reaktionsenthalpien und Wärmekapazitäten benötigt.

Sind diese Daten vorhanden, lassen sich die Temperaturänderungen der Flüssigkeit innerhalb eines Elements i wie folgt berechnen:

$$T_{l,i} = T_{l,i-1} + \left( \frac{n_{\text{abs},i} \cdot \Delta H(X)}{m_{l,i} \cdot c_{p,l}} \right) \quad (5.6.6)$$

Dabei ist die Enthalpie  $\Delta H$  eine Funktion der Beladung X, da sich die differentielle Absorptionsenthalpie mit zunehmender Beladung verändert [Mau2013].

Des Weiteren ist noch der Wärmeübergang zwischen Flüssigkeit und Gasphase zu berücksichtigen. Dieser erfolgt in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz zwischen den Phasen und des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$ .

Für den Fall der Wärmeübertragung von der Flüssigkeit auf die Gasphase gilt:

$$T_{l,i} = \frac{E_{l,i} + E_{trans,i}}{c_{p,l} \cdot V_{l,i} \cdot \rho_l} \quad (5.6.7)$$

$$T_{g,i} = \frac{E_{l,i} - E_{trans,i}}{c_{p,g} \cdot V_{g,i} \cdot \rho_g} \quad (5.6.8)$$

Für den Fall des Wärmeübergangs von der Gasphase auf die Flüssigkeit gilt:

$$T_{l,i} = \frac{E_{l,i} - E_{trans}}{c_{p,l} \cdot V_{l,i} \cdot \rho_l} \quad (5.6.9)$$

$$T_{g,i} = \frac{E_{l,i} + E_{trans}}{c_{p,g} \cdot V_{g,i} \cdot \rho_g} \quad (5.6.10)$$

Dabei sind die Energien wie folgt definiert:

$$E_{trans,i} = (T_{l,i} - T_{g,i}) \cdot A_{Pack,i} \cdot \tau_{g,i} \cdot \alpha \quad (5.6.11)$$

$$E_{l,i} = T_{l,i} \cdot c_{p,l} \cdot V_{l,i} \cdot \rho_l \quad (5.6.12)$$

$$E_{g,i} = T_{g,i} \cdot c_{p,g} \cdot V_{g,i} \cdot \rho_g \quad (5.6.13)$$

Die für die Regeneration des Waschmittels erforderliche Energie setzt sich aus den Beiträgen der Waschmittelaufheizung, der Desorption und des benötigten Strippdampfs zusammen [Ewe2011]

$$Q_{reg} = Q_{heat} + Q_{des} + Q_{strip} \quad (5.6.14)$$

Dabei ist die für die Aufheizung des Waschmittels benötigte Energie nach folgendem Zusammenhang definiert:

$$Q_{\text{heat}} = \left\{ T_{\text{des}} - \left[ \frac{(T_{\text{des}} + T_{\text{abs, out}})}{2} \right] \right\} \cdot c_{p,l} \cdot V_l \cdot \rho_l \quad (5.6.15)$$

Die für die Desorption des CO<sub>2</sub> benötigte Energie ist lediglich abhängig von der Menge an zu desorbierendem CO<sub>2</sub> und der dafür benötigten Desorptionsenthalpie.

$$Q_{\text{des}} = n_{\text{CO}_2, \text{des}} \cdot \Delta H_{\text{des}}(X) \quad (5.6.16)$$

Der Energiebedarf des benötigten Strippdampfs hingegen ist nach folgender Formel definiert:

$$Q_{\text{strip}} = \frac{m_{\text{CO}_2, \text{g}}}{1 - \left( \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}, \text{g}}}{\rho_{\text{CO}_2, \text{g}}} \right)_T} \cdot \left( \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}, \text{g}}}{\rho_{\text{CO}_2, \text{g}}} \right)_T \cdot \frac{\Delta_v H_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (5.6.17)$$

### 5.6.3 Betrachtete Anlagen

Folgende Tabelle fasst einige Daten der Absorberkolonnen zusammen, die für die Modellierung der CO<sub>2</sub>-Abscheidung in den folgenden Abschnitten benötigt werden.

Tabelle 5: Absorberdaten einiger Technikumsanlagen

Nr.	$d_{\text{Pack}}$ [m]	$h_{\text{Pack}}$ [m]	$a$ [m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup> ]	$\epsilon$ [-]	$V_{l, \text{max}}$ [m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> ]	$V_{g, \text{max}}$ [m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> ]	Quelle
1	0,445	4,23	250	0,98	10	1200	
2	0,08	3	350	0,98	0,1	20	[Eff2013]
3	0,15	4,36	250	0,98	32,4	151	[Tob2007]

Bei Anlage Nr. 1 handelt es sich um die im Rahmen dieser Arbeit betriebenen mobilen Anlage in einem Steinkohlekraftwerk in Lünen (s. Abschnitt 4.2).

Anlage Nr. 2 ist eine Technikumsanlage, die im Rahmen des EFFICO<sub>2</sub>-Projekts [Eff2013] betrieben wurde.

Anlage Nr. 3 wurde in [Tob2007] beschrieben und im Rahmen des CASTOR Projekts betrieben. Experimentelle Ergebnisse sind ebenfalls in [Tob2007] zu finden.

Hervorzuheben ist dabei, dass Anlage Nr. 1 insgesamt jeweils, wie bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben, zwei Absorberkolonnen beinhaltet. Die in dieser Tabelle aufgeführten Geometriedaten beziehen sich jeweils auf eine der baugleichen Kolonnen.

### 5.6.4 Einflüsse von Parametervariationen

Im Folgenden werden die Einflüsse der Variationen verschiedener Modellparameter auf die Ergebnisse der Berechnungen betrachtet. Dies ist erforderlich, um eine verlässliche Interpretation der später präsentierten Daten zu ermöglichen, ohne Variationen der Ergebnisse durch Einflüsse der Berechnungsmethodik zu vernachlässigen.

Diese Variationen werden für Anlage Nr. 1 mit einer 4,91 mol/L MEA-Lösung unter den in der folgenden Tabelle aufgeführten Rahmenbedingungen durchgeführt. Die Absorptionskolonnen werden gas- und flüssigkeitsseitig seriell betrieben.

Tabelle 6: Rahmenbedingungen für Parametervariationen

Parameter	Wert	Einheit
$d_{\text{Pack}}$	0,445	m
$h_{\text{Pack}}$	4,23	m
$a$	250	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
$\epsilon$	0,98	-
$V_{\text{I,max}}$	10	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
$V_{\text{g,max}}$	1200	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
$p_{\text{g,lean}}$	101325	Pa
$p_{\text{CO}_2,\text{lean}}$	14	Vol.-%
$c_{\text{Amin}}$	4,91	$\text{mol L}^{-1}$
$x_{\text{lean}}$	0,2	$\text{mol mol}^{-1}$
$T_{\text{g,rich}}$	40	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{I,lean}}$	40	$^{\circ}\text{C}$



Zunächst wurde die Anzahl der Stufen  $i$  innerhalb der Absorptionskolonnen variiert und der Einfluss dieser Variation auf das Ergebnis der Kolonnenhöhe bei konstanter  $\text{CO}_2$ -Abscheideleistung von 90 % der Berechnung gegen die Stufenzahl aufgetragen.

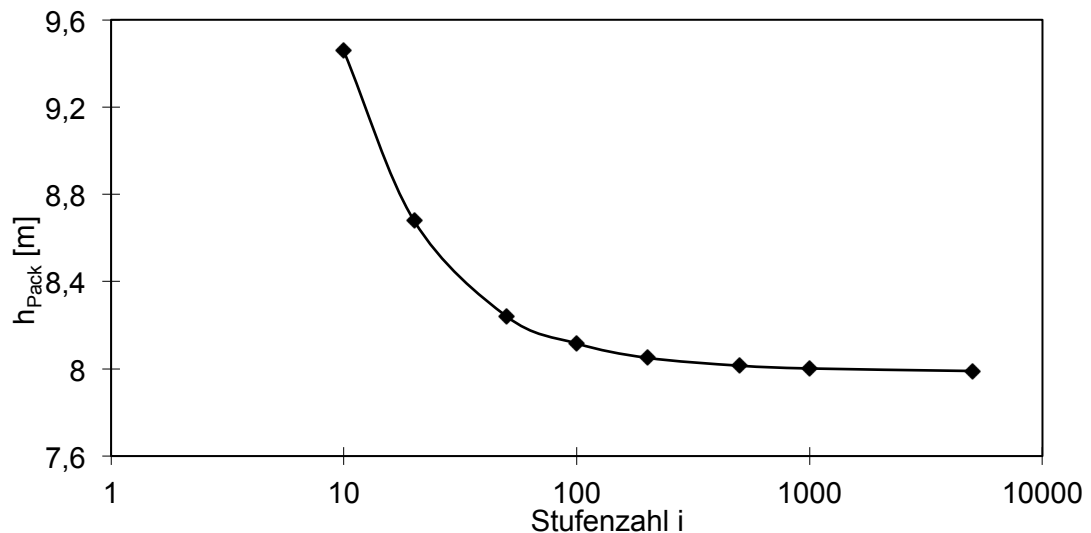


Abbildung 63: Einfluss der Stufenzahl  $i$  auf die benötigte Kolonnenhöhe bei einer vorgegebenen Abscheideleistung von 90 %

Obiger Abbildung ist zu entnehmen, dass die Kolonnenhöhe für Stufenzahlen zwischen 10 und 200 erheblich von der Anzahl der Stufen abhängt. Ab einer Stufenzahl von 500 verringern sich die Änderungen der Ergebnisse auf unter 1 % unter Verdopplung der Stufenzahl. Alle weiteren Berechnungen werden daher unter Verwendung von  $i=500$  Stufen für die Absorptionskolonnen durchgeführt.

Zur Sicherstellung eines kontinuierlichen Betriebs der Absorptionskolonnen ist zu gewährleisten, dass die Kolonnen nicht austrocknen oder fluten. Hierzu wurden die Gasbelastungsfaktoren unter den maximalen Auslegungsparametern (s. Tabelle 5) berechnet und in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 7: Gasbelastungsfaktoren bei Kolonnenbetrieb mit Daten aus Tabelle 5

Anlage	$F_g [\text{Pa}^{0,5}]$
1	1,23
2	2,39
3	2,64

Nach [Sul2014b] ist für Gasbelastungsfaktoren bis  $4,5 \text{ Pa}^{0,5}$  noch von einem stabilen Kolonnenbetrieb auszugehen. Unter Berücksichtigung dieses Grenzwerts und der in vorheriger Tabelle ermittelten Daten für die jeweils maximal verwendeten Betriebsparameter kann für alle Anlagen ein stabiler Kolonnenbetrieb unter diesen Bedingungen angenommen werden.

Folgend wurden die Einflüsse der Variation des L/G-Verhältnisses auf verschiedene Berechnungen untersucht. Dabei ist die Kolonnenhöhe durch die Anlagengeometrie gegeben, wodurch die Abscheideleistung variiert.

Abbildung 62 zeigt die Abhängigkeit der Abscheideleistung von dem vorliegenden L/G-Verhältnis.

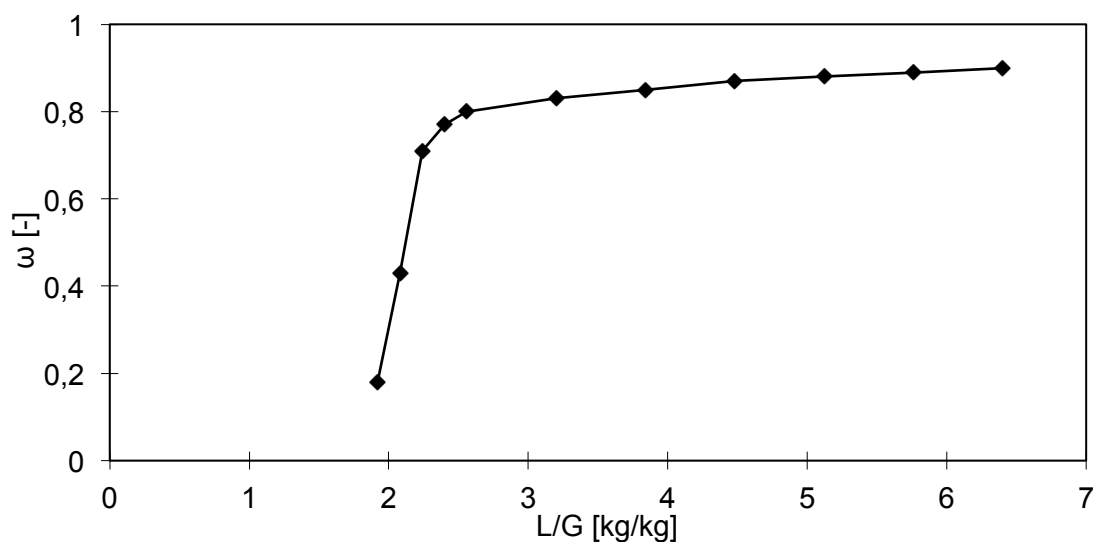


Abbildung 64: Abhängigkeit der Abscheideleistung vom L/G-Verhältnis

Hier wird deutlich, dass die Abscheideleistung innerhalb eines L/G-Bereichs von etwa 2,8 bis 6,5 vergleichsweise konstant zwischen 0,8 und 0,9 liegt. Ab einem L/G-Verhältnis von unter 2,5 kommt es zu einem rapiden Einbruch der Abscheideleistung. Das ist darauf zurückzuführen, dass durch die sinkenden L/G-Verhältnisse steigende  $\text{CO}_2$ -Beladungen während der Absorption erreicht werden. Nahe des Gleichgewichts kommt die Absorption zum Erliegen, was die deutliche Abnahme der Abscheideleistung begründet.

Dies ist auch in der folgenden Abbildung, die die Abhängigkeit der Ausgangsbeladung nach der Absorption (rich-Beladung) vom L/G-Verhältnis darstellt, zu erkennen. Hier nimmt die rich-Beladung für niedrige L/G-Verhältnisse Werte

zwischen 0,5 und 0,6 an, welche sich sehr nahe der Gleichgewichtsbeladung dieser Lösung [Mau2013] befinden.

Aus reaktionskinetischer Sicht sind damit L/G-Verhältnisse zu bevorzugen, durch die sichergestellt werden kann, dass die während der Absorption erreichte  $\text{CO}_2$ -Beladung deutlich niedriger ist, als die Gleichgewichtsbeladung der jeweiligen Lösung unter den gegebenen Bedingungen.

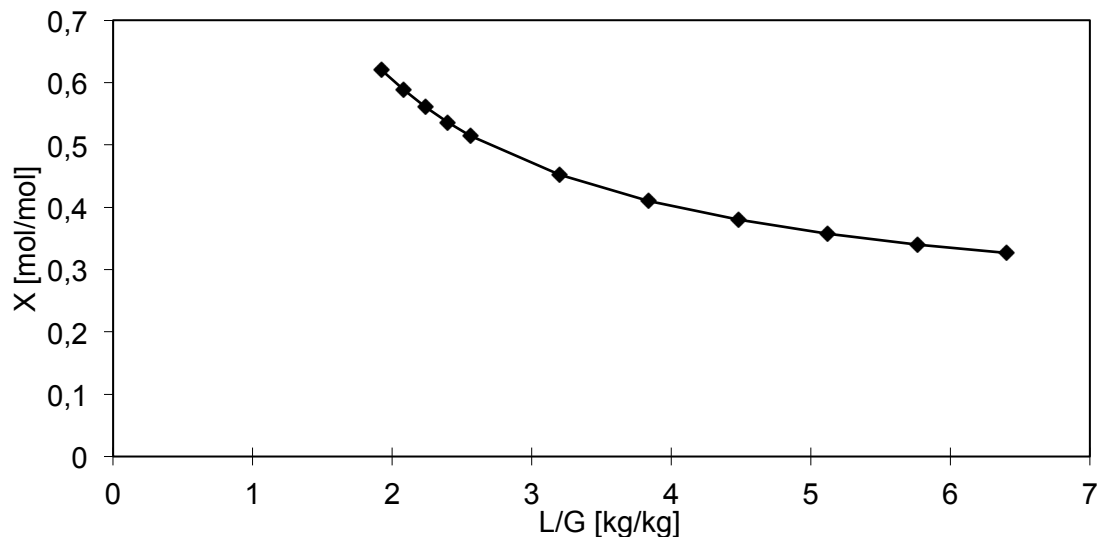


Abbildung 65: Abhängigkeit der rich-Beladung vom L/G-Verhältnis

Durch die während der Absorption freiwerdende Absorptionsenthalpie kommt es zur Aufheizung des Amins. Die Abhängigkeit der dadurch erzeugten Ausgangstemperatur der Aminlösung am Absorbersumpf ist in folgender Abbildung dargestellt.

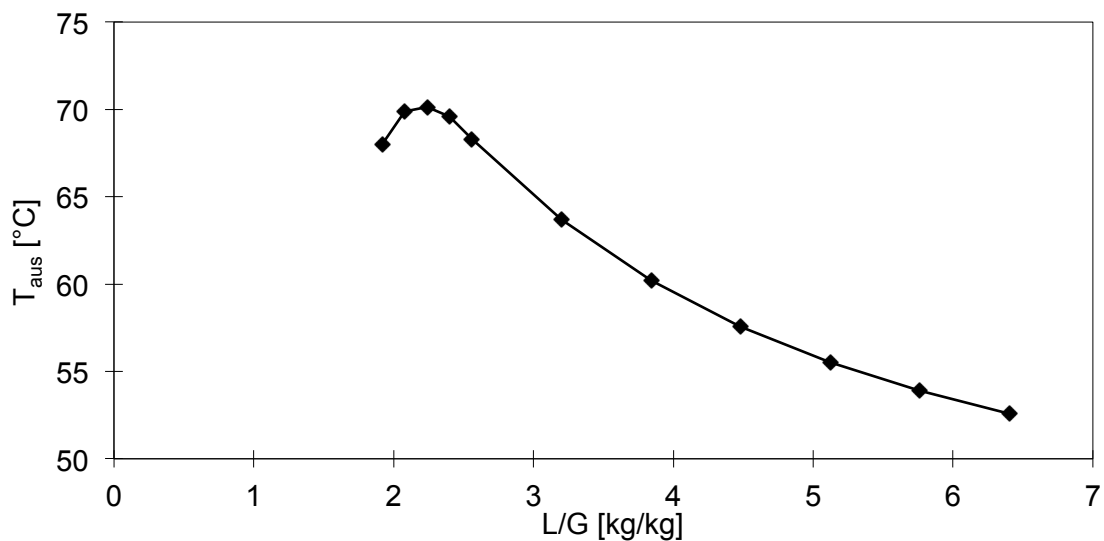


Abbildung 66: Abhängigkeit der Amintemperatur am Absorberausgang vom L/G-Verhältnis

Hier ist festzuhalten, dass die Ausgangstemperatur der Aminlösung mit sinkendem L/G-Verhältnis deutlich ansteigt. Dies ist ebenfalls auf die zunehmende rich-Beladung durch das sinkende L/G-Verhältnis zurückzuführen. Dieser Trend bestätigt sich bis hin zu einem L/G-Verhältnis von etwa 2,2. Für niedrigere Werte sinkt die Amintemperatur wieder ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die bei niedrigen L/G-Verhältnissen geringe Menge an Aminlösung am Absorbersumpf durch eine vergleichsweise große Menge an kälterem Rauchgas (40 °C) wieder abgekühlt wird. Ideal ist eine möglichst hohe Ausgangstemperatur der Aminlösung nach dem Absorber, da diese weniger stark im Desorber aufgeheizt werden muss.

Fasst man die in den vorangegangenen Diagrammen dargestellten Daten zusammen, so ist ein L/G-Verhältnis um etwa 2,2-2,5 ideal, da hier noch eine ausreichende CO<sub>2</sub>-Abscheidung und zugleich die höchste Ausgangstemperatur der Aminlösung nach dem Absorber erreicht wird.

Folgende Abbildung zeigt die Abhängigkeit der zur Regeneration des Waschmittels benötigten spezifischen Energiebedarfe unter Variation des L/G-Verhältnisses.

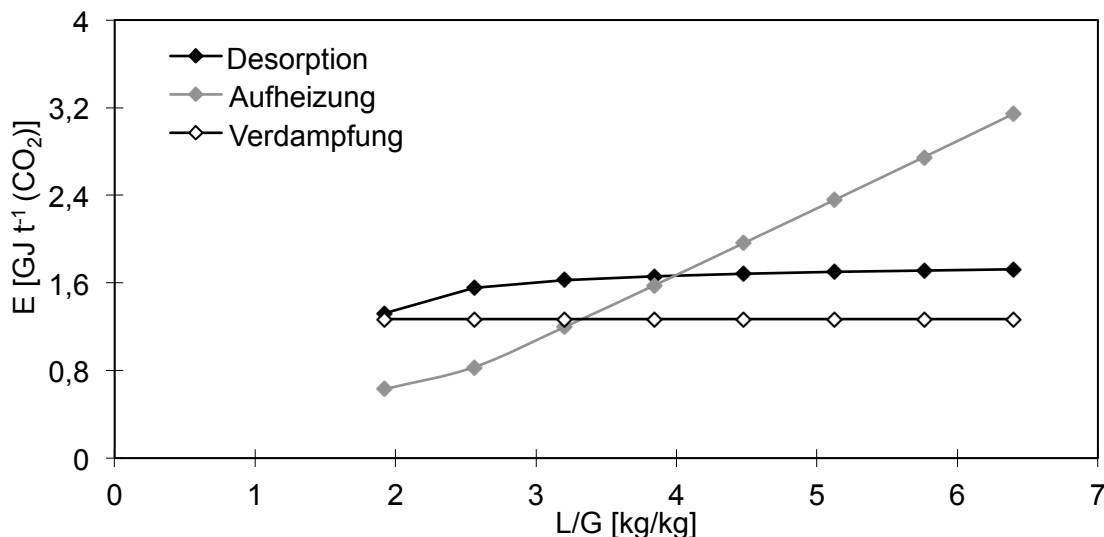


Abbildung 67: Abhängigkeit der spezifischen Energiebedarfe vom L/G-Verhältnis

Innerhalb des betrachteten Bereichs ist die für den Strippdampf benötigte Menge an Energie konstant, da auch die desorbierte CO<sub>2</sub>-Menge konstant ist. Der spezifische Energiebedarf für die Desorption ist ebenfalls annähernd konstant. Lediglich für niedrige L/G-Verhältnisse kann eine geringe Abnahme ermittelt

werden. Diese ist auf die mit zunehmender Beladung sinkende differenzielle Absorptionsenthalpie zurück zu führen. Den signifikantesten Einfluss hat das L/G-Verhältnis hingegen auf die für die Aufheizung des Waschmittels benötigte Energie, da diese ebenfalls mit der Waschmittelbeladung gekoppelt ist.

Im Folgenden erfolgt eine Variation des L/G-Verhältnisses und Packungshöhen unter konstanter Abscheideleistung von 90 %.

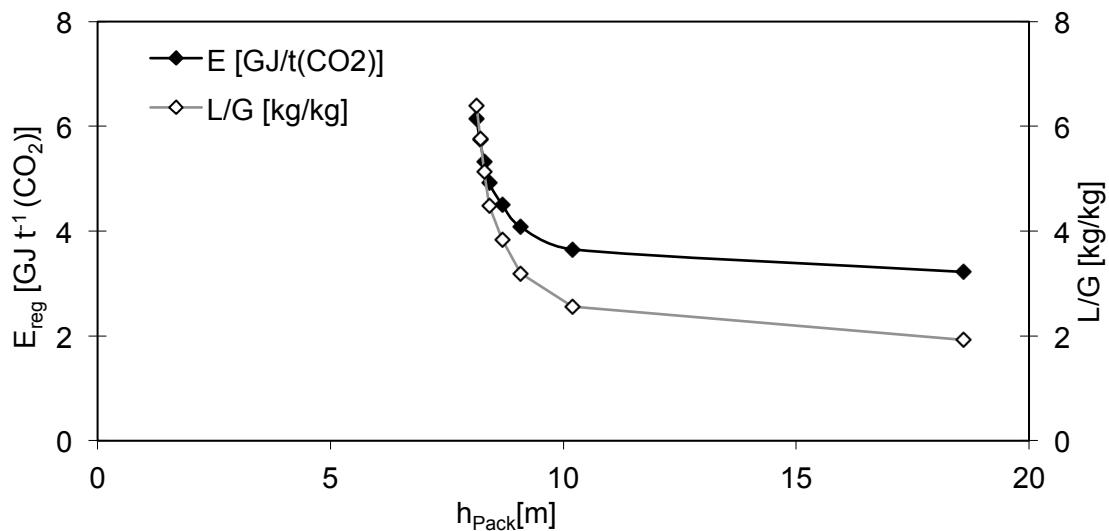


Abbildung 68: Abhängigkeit des L/G-Verhältnisses und des spezifischen Regenerationsenergiebedarfs von der Packungshöhe

Hier ist abzulesen, dass bei einer theoretischen Packungshöhe von 10 bis 20 m kaum eine Variation des spezifischen Energiebedarfs bzw. des L/G-Verhältnisses vorliegt.

Für geringere Packungshöhen unterhalb von 10 m (wie sie auch in der mobilen Anlage vorliegen) ist hingegen eine starke Abhängigkeit der genannten Größen von der Packungshöhe gegeben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die geringere Packungshöhe durch eine schnellere Kinetik und damit niedrigere, mittlere Waschmittelbeladung (bzw. ein höheres L/G-Verhältnis) überkompensiert werden muss, um weiterhin eine 90 %ige Abscheidung zu gewährleisten.

Eine detaillierte Betrachtung der Einflüsse der einzelnen Komponenten des spezifischen Regenerationsenergiebedarfs in Abhängigkeit der Packungshöhe ist folgender Abbildung zu entnehmen.

Hier wird deutlich, dass der in der vorherigen Abbildung dargestellte, rapide Anstieg des spezifischen Energiebedarfs auch hier maßgeblich auf die für die

Waschmittelaufheizung benötigte Energie zurück zu führen ist. Durch die hohen L/G-Verhältnisse müssen je absorbiert Tonne  $\text{CO}_2$  deutlich größere Mengen an Aminlösung als bei niedrigeren L/G-Verhältnissen aufgeheizt werden.

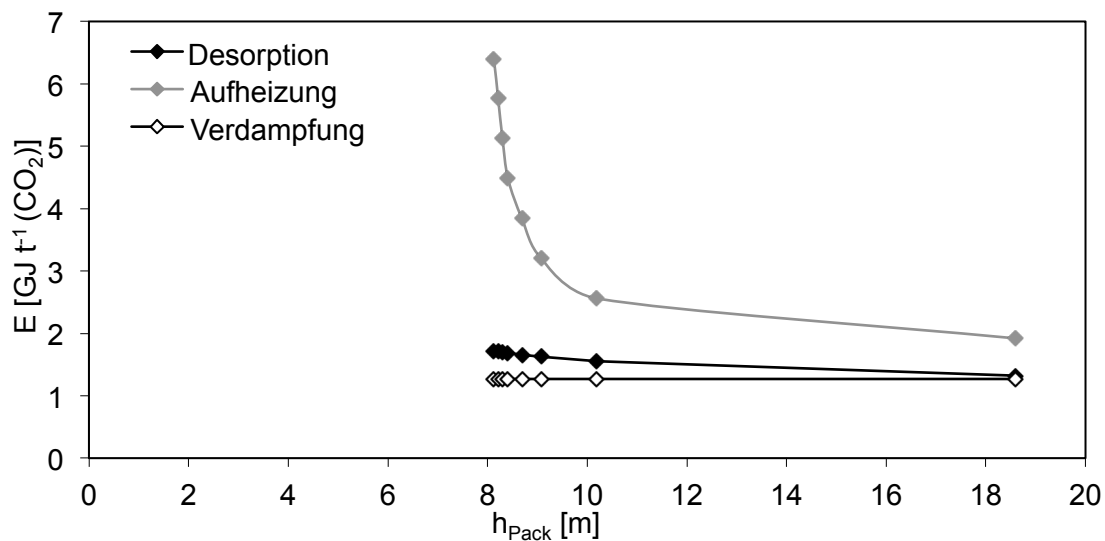


Abbildung 69: Abhängigkeit der spezifischen Energiebedarfe von der Packungshöhe bei konstanter Abscheideleistung

Ferner wird auch der Einfluss des  $\text{CO}_2$ -Volumenanteils im Kraftwerksrohgas auf die Regenerationsenergiebedarfe untersucht. Siehe hierzu folgende Abbildung.

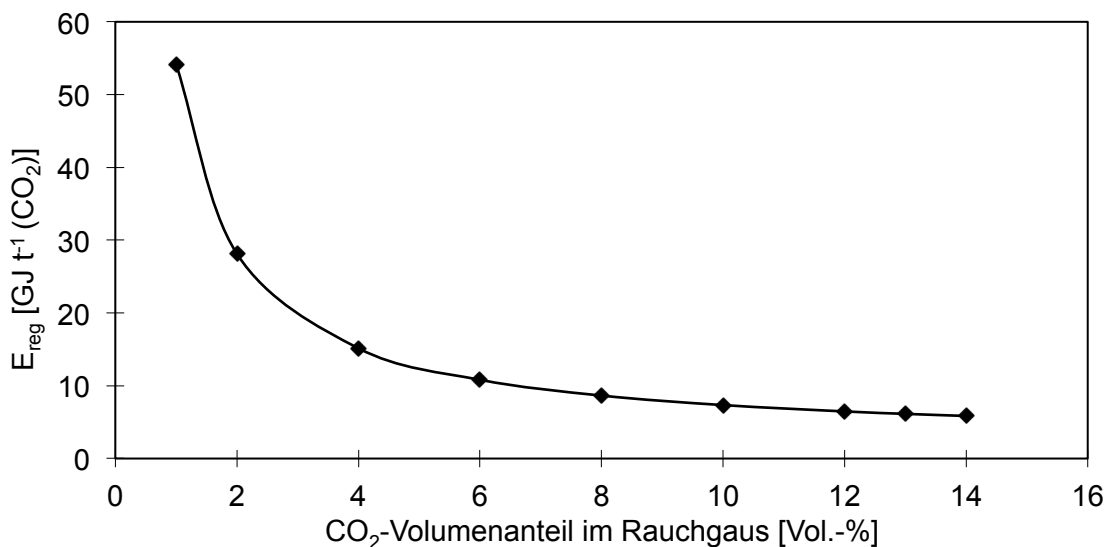


Abbildung 70: Abhängigkeit des spezifischen Regenerationsenergiebedarfs vom  $\text{CO}_2$ -Volumenanteil des Kraftwerksrohgas

Hier ist festzuhalten, dass der spezifische Regenerationsenergiebedarf bei einem  $\text{CO}_2$ -Volumenanteil oberhalb von 6 % des Kraftwerksrohgas kaum von

diesem abhängt. Unterhalb dieses Werts hingegen ist ein signifikanter Anstieg des spezifischen Energiebedarfs mit abnehmendem  $\text{CO}_2$ -Anteil des Rohgases zu erkennen. Auch hier ist dieser drastische Anstieg hauptsächlich auf die Waschmittelaufheizung zurückzuführen, welche bei sehr niedrigen  $\text{CO}_2$ -Beladungen der Aminlösungen in einem sehr hohen spezifischen Energiebedarf mündet.

### 5.6.5 Darstellung von Kolonnenprofilen

#### Profile unter maximalen Auslegungsparametern

Die im vorherigen Abschnitt präsentierten Ergebnisse beschreiben jeweils die Summe der Berechnung aller Höhenelemente  $i$  über die gesamte Packungshöhe der Absorptionskolonnen.

Es ist auch möglich, die Ergebnisse in Abhängigkeit der Position der einzelnen Höhenelemente innerhalb der Kolonnen anzugeben. Folgende Abbildung zeigt ein exemplarisches Kolonnenprofil für eine 90 %ige  $\text{CO}_2$ -Abscheidung unter Verwendung der in Tabelle 6 angegebenen Daten.

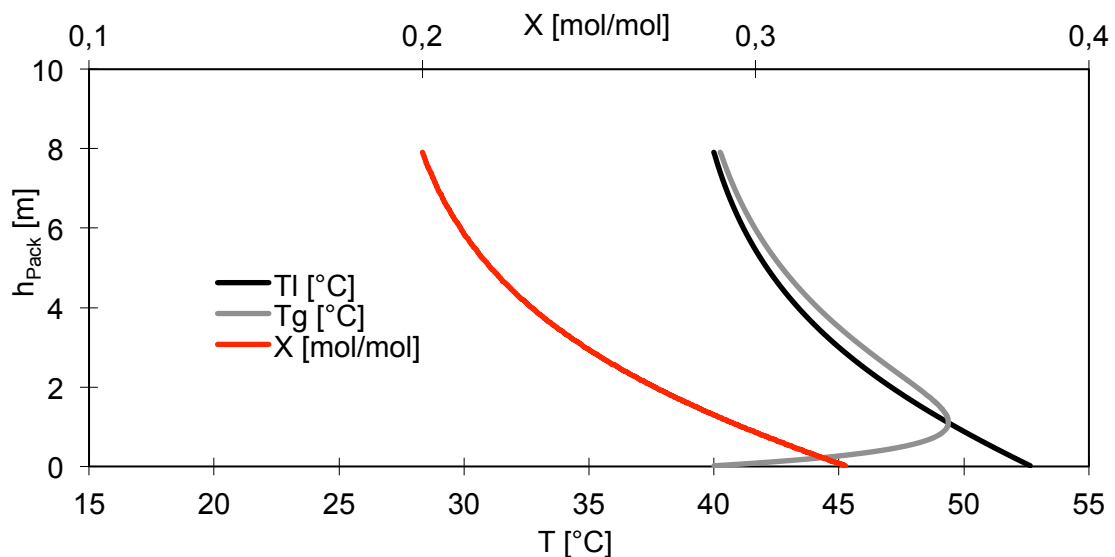


Abbildung 71: Exemplarisches Kolonnenprofil

Aufgetragen sind hier die Temperaturen der Gas- und Flüssigkeitsphase (untere X-Achse) und die  $\text{CO}_2$ -Beladung der Aminlösung (obere X-Achse) gegen die Packungshöhe in der Kolonne. Erkennbar ist, dass die Flüssigkeitsbeladung vom Kopf zum Sumpf der Kolonne hin kontinuierlich ansteigt. Die Temperatur

des Waschmittels steigt ebenfalls entlang der Kolonne hin zum Sumpf an. Im Gegensatz wird das Rauchgas am Sumpf der Kolonne zunächst durch das wärmere Waschmittel aufgeheizt, dann aber entlang der Kolonne hin zum Kopf entsprechend der Waschmittelftemperatur langsam wieder abgekühlt. Das ist auf den signifikanten Unterschied der Wärmekapazitäten zwischen Rauchgas und Flüssigkeit zurück zu führen.

### Effektiver Stoffübergang

In der folgenden Abbildung ist ferner der effektive Stoffübergang in Abhängigkeit der Packungshöhe aufgetragen.

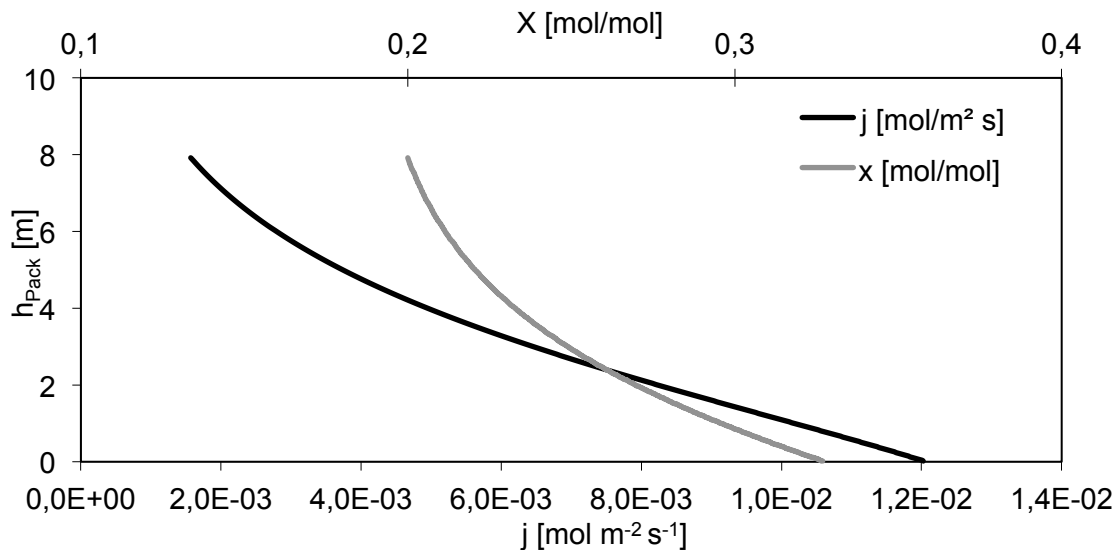


Abbildung 72: Effektiver Stoffübergang in Abhängigkeit der Packungshöhe

Hier weist der effektive Stoffübergang innerhalb der Kolonne am Kolonnen-sumpf die höchsten Werte auf. Somit ist der Einfluss des Partialdrucks hier deutlich ausgeprägter als der Einfluss der abnehmenden Absorptionsgeschwindigkeit auf Grund der zunehmenden Beladung der Amin-lösung.

Die folgende Abbildung stellt das Verhältnis aus flüssigkeitsseitigem und gesamtem Stofftransportwiderstand in Abhängigkeit der Kolonnenhöhe dar.



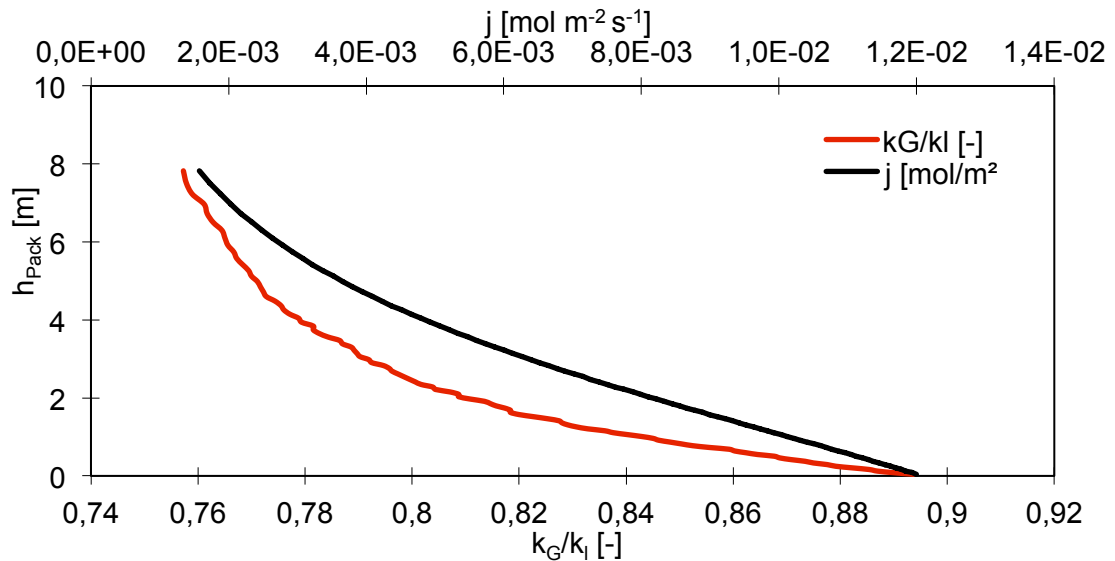


Abbildung 73: Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der Kolonnenhöhe

Hier ist abzulesen, dass der flüssigkeitsseitige Stofftransportwiderstand etwa 90 % des gesamten Stofftransportwiderstands am Sumpf der Kolonne ausmacht. Sein Einfluss nimmt über die Packung hin zum Kopf der Kolonne bis zu Werten von etwa 76 % ab. Dennoch ist festzuhalten, dass der flüssigkeitsseitige Stofftransportwiderstand insgesamt unter diesen Bedingungen dominierend ist.

#### Variation des L/G-Verhältniss

Die Auswirkungen einer Variation des L/G-Verhältnisses bei konstanter Abscheideleistung von 90 % sind den folgenden Abbildungen zu entnehmen.

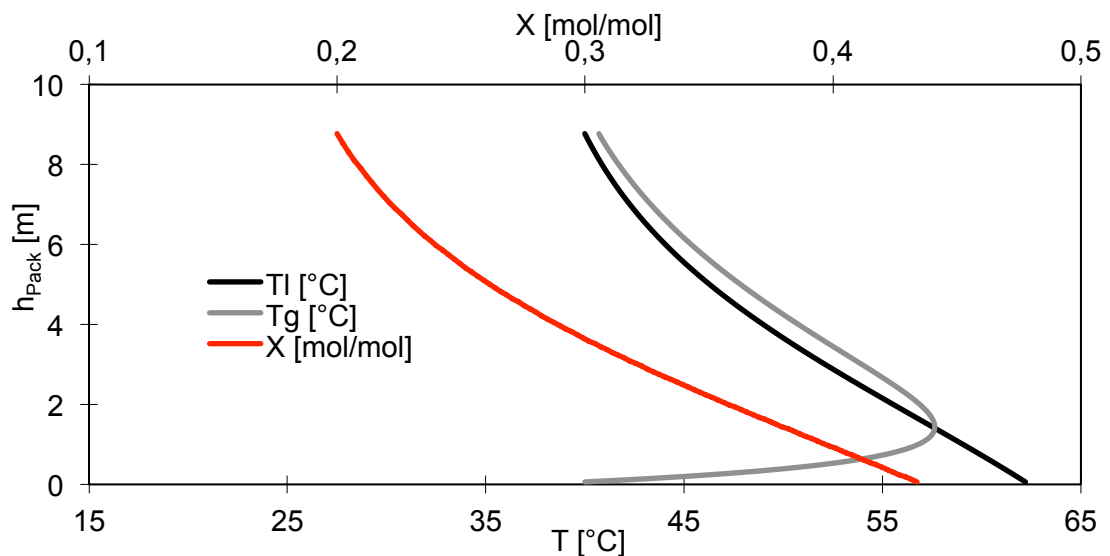


Abbildung 74: Temperaturprofil bei halbem Flüssigkeitsvolumenstrom

Danach werden insgesamt ca. 10 % mehr Packungshöhe für eine 90 %ige  $\text{CO}_2$ -Abscheidung benötigt, wenn das L/G-Verhältnis halbiert wird. Weiterhin ist festzuhalten, dass die Beladung des Waschmittels am Sumpf der Kolonne deutlich höher als beim doppelten Volumenstrom.

Letztlich liegen auch die in der Kolonne erreichten Temperaturen, bedingt durch die freiwerdende Reaktionsenthalpie, um etwa 10 °C höher, als bei der vorherigen Berechnung (s. auch Abbildung 63 in Abschnitt 5.6.4).

Die folgende Abbildung zeigt, dass sich das Maximum des effektiven Stoffübergangs nun etwas innerhalb der Kolonnen nach oben verschoben hat. Das ist auch hier darauf zurückzuführen, dass die Beladung des Waschmittels bereits Werte nahe der Gleichgewichtsbeladung erreicht hat und daher die Absorptionskinetik sehr stark verlangsamt wird. Dies kann nun am Sumpf der Kolonne nicht mehr durch den Einfluss des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks überkompensiert werden, so dass der effektive Stoffübergang wieder leicht absinkt.

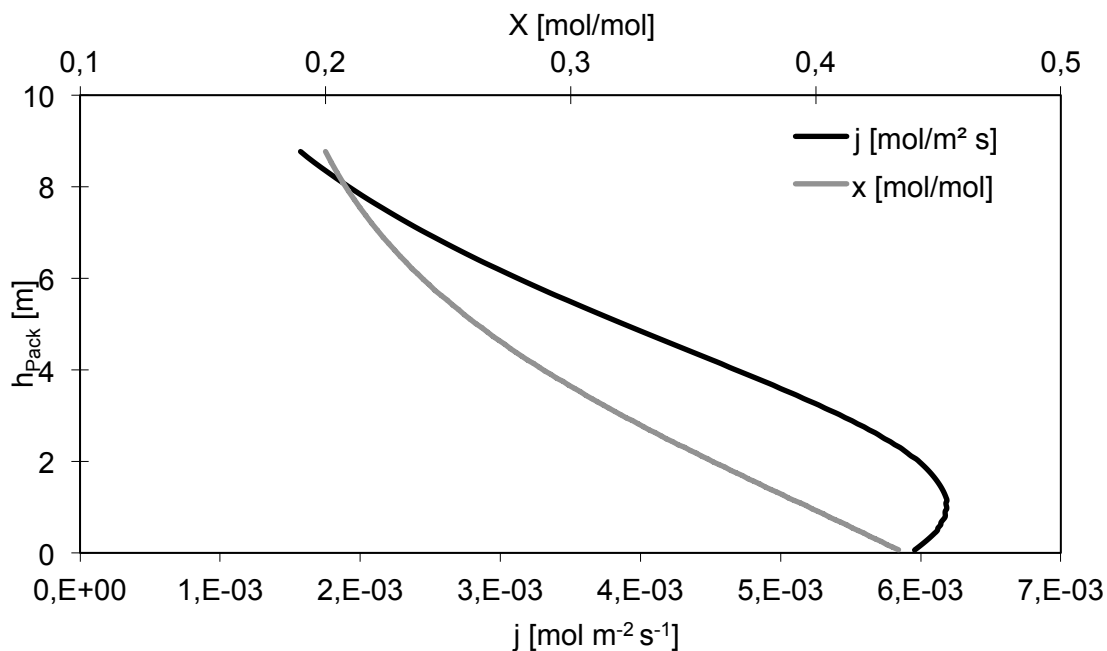


Abbildung 75: Effektiver Stoffübergang bei halbem Flüssigkeitsvolumenstrom

### 5.6.6 Modellvalidierung an Hand von Messdaten

In den folgenden Unterkapiteln erfolgt eine Validierung des hier erstellten Modells auf Basis einiger Versuche, die an der mobilen Anlage im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

Im Weiteren werden Messungen, die mit ähnlichen Anlagen [Eff2013] [Tob2007] durchgeführt wurden, mit Hilfe des kinetischen Modells überprüft und Abweichungen kritisch diskutiert.

Für den direkten Vergleich von berechneten und experimentellen Daten werden auch im Folgenden Parity-Plots (s. auch Abschnitt 5.2.3) verwendet, bei denen eine direkte Auftragung berechneter gegen experimentelle Werte erfolgt.

#### 5.6.6.1 Anlage Nr. 1 - Mobile Anlage in Lünen

Folgende Auftragung zeigt einen Parity-Plot der mit Hilfe des zuvor erstellten Modells berechneten Abscheideleistungen bei verschiedenen L/G-Verhältnissen in Gegenüberstellung zu experimentell an der mobilen Anlage ermittelten Abscheideleistungen.

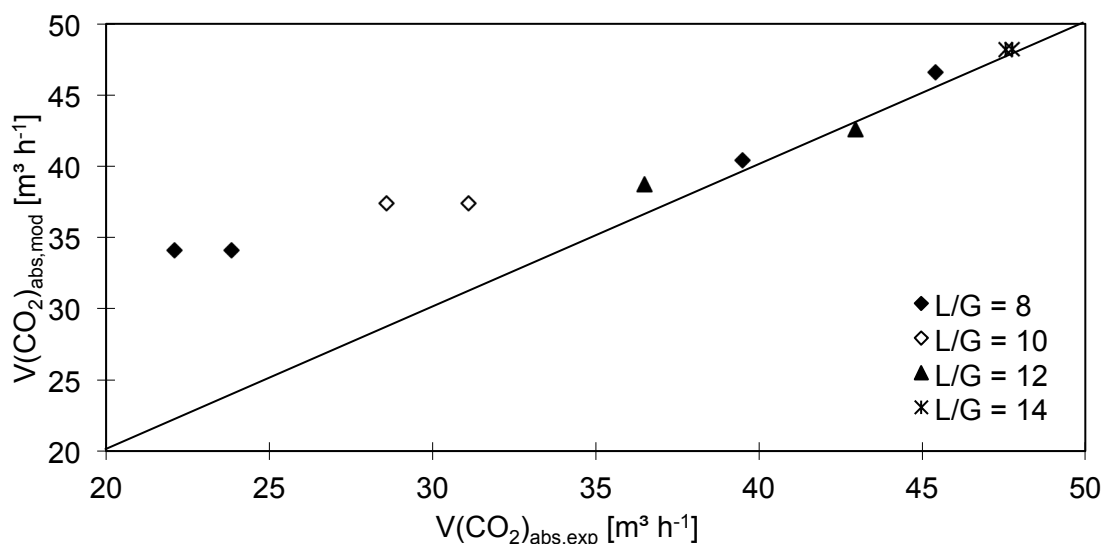


Abbildung 76: Auftragung der berechneten gegen die experimentell ermittelten abgeschiedenen  $\text{CO}_2$ -Ströme, mobile Anlage

Hier liegt eine sehr gute Übereinstimmung für ermittelte Werte bei L/G-Verhältnissen  $> 10$  vor. Für einige Ergebnisse bei niedrigeren L/G-Verhältnissen sind Abweichungen von bis zu 30 % erkennbar.

Diese sind aller Voraussicht nach auf Ungenauigkeiten des hydraulischen Modells zurückzuführen. Entsprechende Abweichungen hinsichtlich dieser Modellparameter wurden auch in [Tob2007] andiskutiert.

Zu beachten ist hier, dass alle Kennzahlen und physikalisch-chemische Stoffdaten für das betrachtete System aus Rauchgas und wässriger MEA verwendet

wurden. Dennoch ist zu bemerken, dass einige Parameter, wie z.B. die Packungskonstante  $C_h$  für das System Wasser-Luft gelten, so dass hier einige Abweichungen möglich sind.

Ferner ist zu berücksichtigen, dass einige Verunreinigungen mit hydrophoben Fetten (Thermalöl, Konservierungsmittel der Packungen) innerhalb der mobilen Anlage ebenfalls zu einer Beeinflussung der Packungsbenetzbarkeit und damit der hydraulischen Oberfläche führen können.

Nimmt man eine dimensionslose Anpassung der Berechnung der hydraulischen Oberfläche für diese Werte vor, so liegt insgesamt eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten vor.

Die dimensionslose Korrektur ist definiert nach:

$$C_{\text{kor}} = C_h - C_h \cdot \frac{V_{l,\text{max}} - V_l}{2,5 \cdot V_{l,\text{max}}} \quad (5.6.18)$$

Eine Auftragung unter Berücksichtigung des Korrekturterms ist in folgender Abbildung dargestellt.

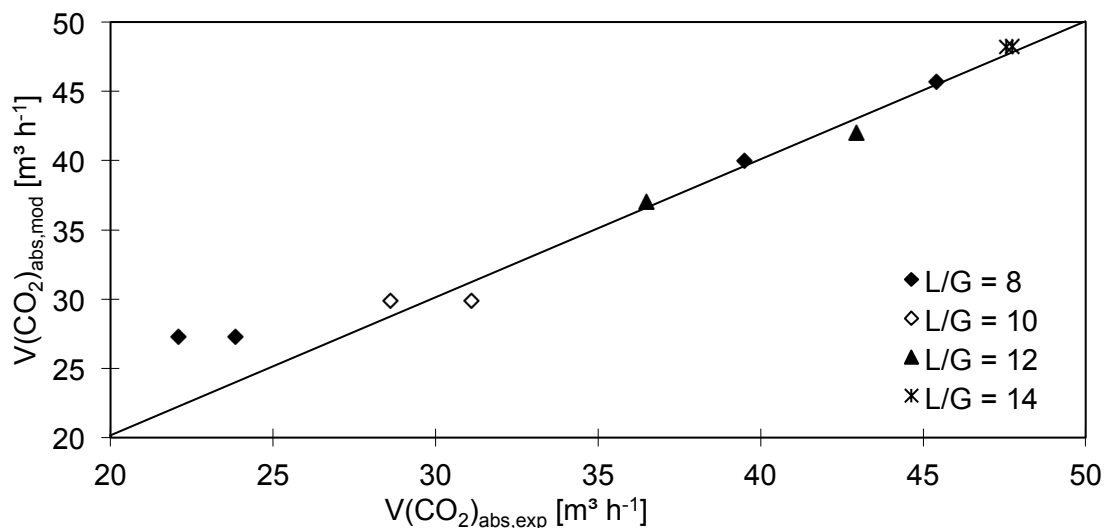


Abbildung 77: Auftragung der berechneten gegen die experimentell ermittelten abgeschiedenen  $\text{CO}_2$ -Ströme, Anpassung des hydraulischen Modells

Mit Hilfe dieser Anpassung kann auch eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse bei niedrigen L/G-Verhältnissen erreicht und eine Korrektur einer schlechten Packungsbenetzung erreicht werden.

Neben dem Vergleich der reinen Abscheideleistungen, können auch die Temperaturprofile zur Validierung des Modells verwendet werden.

Folgende Abbildung zeigt die Gegenüberstellung eines exemplarischen, experimentellen Temperaturprofils im Vergleich zu einem berechneten Temperaturprofil unter den experimentellen Betriebsbedingungen.

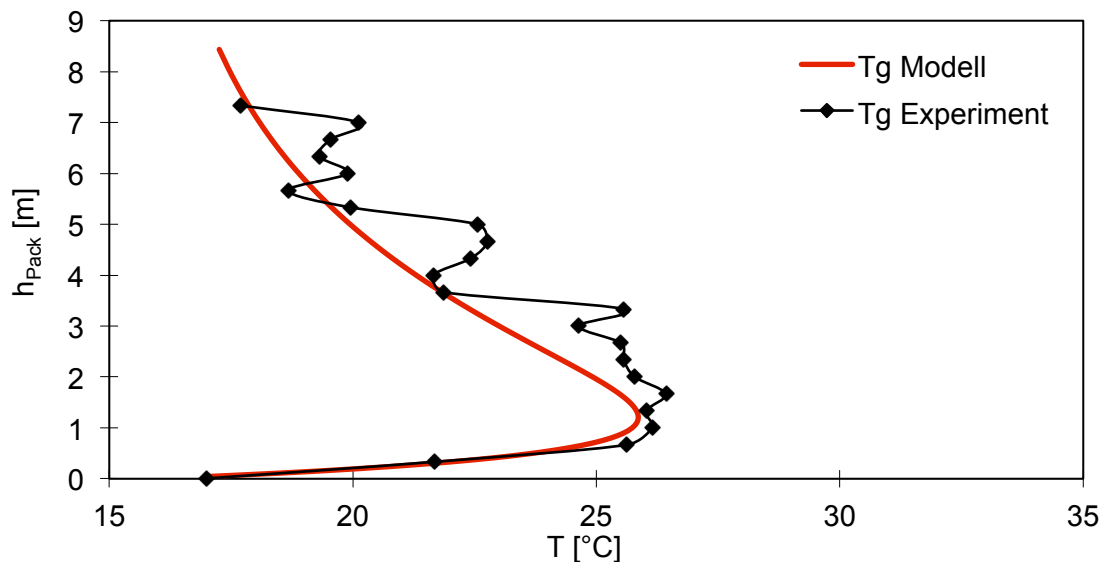


Abbildung 78: Exemplarischer Vergleich eines experimentellen und eines berechneten Temperaturprofils

Hier ist insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den theoretisch berechneten Werten zu erkennen.

Es ist zu festzuhalten, dass die experimentell ermittelten Werte einer erheblichen Streuung unterliegen. Dennoch kann konstatiert werden, dass der mit Hilfe des Kolonnenmodells berechnete Temperaturverlauf den experimentell ermittelten in sehr guter Näherung wiedergibt.

Betrachtet man weiterhin die mit Hilfe des Modells berechneten Energiebedarfe zur Regeneration des Waschmittels, so ist auch hier ein Trend zu erkennen, der in guter Übereinstimmung mit der Parametervariation des vorherigen Abschnitts ist.

Folgende Abbildung zeigt eine Auftragung der Regenerationsenergiebedarfe in Abhängigkeit des L/G-Verhältnisses.

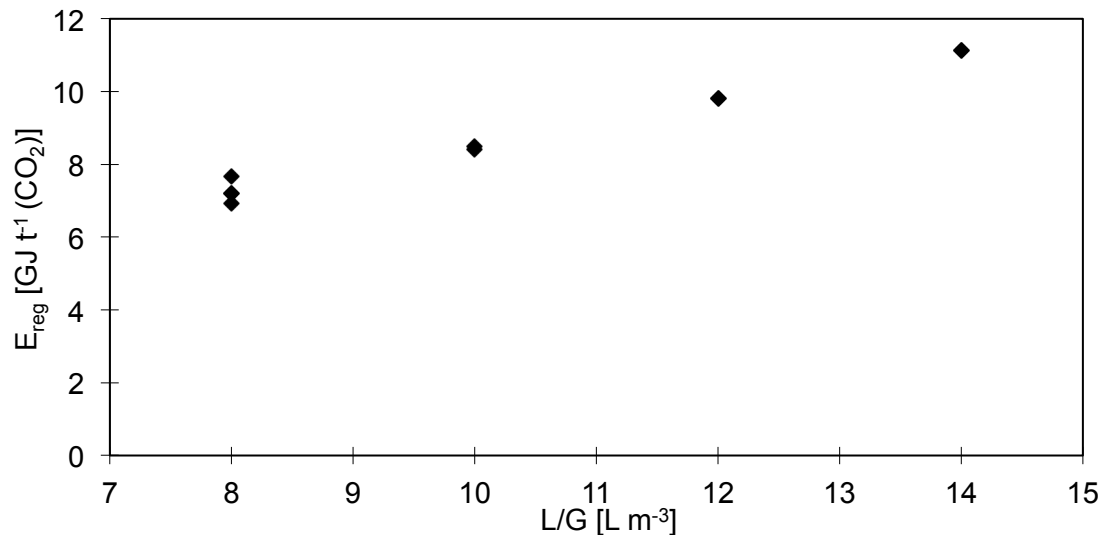


Abbildung 79: Regenerationsenergiebedarfe in Abhängigkeit des L/G-Verhältnisses

Danach nehmen die Regenerationsenergiebedarfe mit steigendem L/G-Verhältnis ebenfalls zu. Dies ist auch hier maßgeblich auf die für die Aufheizung des Waschmittels benötigte Energie zurück zu führen. Durch die bei niedrigeren L/G-Verhältnissen geringeren Beladungen muss je desorbierter Tonne CO<sub>2</sub> deutlich mehr an Waschmittelvolumen aufgeheizt werden als bei niedrigeren L/G-Verhältnissen.

#### 5.6.6.2 Anlage Nr. 2 - EFFICO<sub>2</sub>

Eine weitere Validierung wurde an Hand von ca. 100 Messpunkten [LUA2013] der Anlage des EFFICO<sub>2</sub>-Projekts durchgeführt. Ein Parity-Plot dieser experimentellen Daten und der entsprechenden Modellergebnisse ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

Hier ist festzuhalten, dass die Berechnungen die experimentellen Werte insgesamt gut wiedergeben. Dennoch gilt für nahezu alle berechneten Werte, dass diese etwas höher ausfallen als die experimentell ermittelten Daten.

Dies kann auch hier auf ungenaue Parameter innerhalb des verwendeten Modells zurückzuführen sein. Da jedoch nur einige Rohdaten und keine genauen Kenntnisse über weitere Betriebsdetails vorliegen, wird hier keine weitere Modellanpassung durchgeführt.

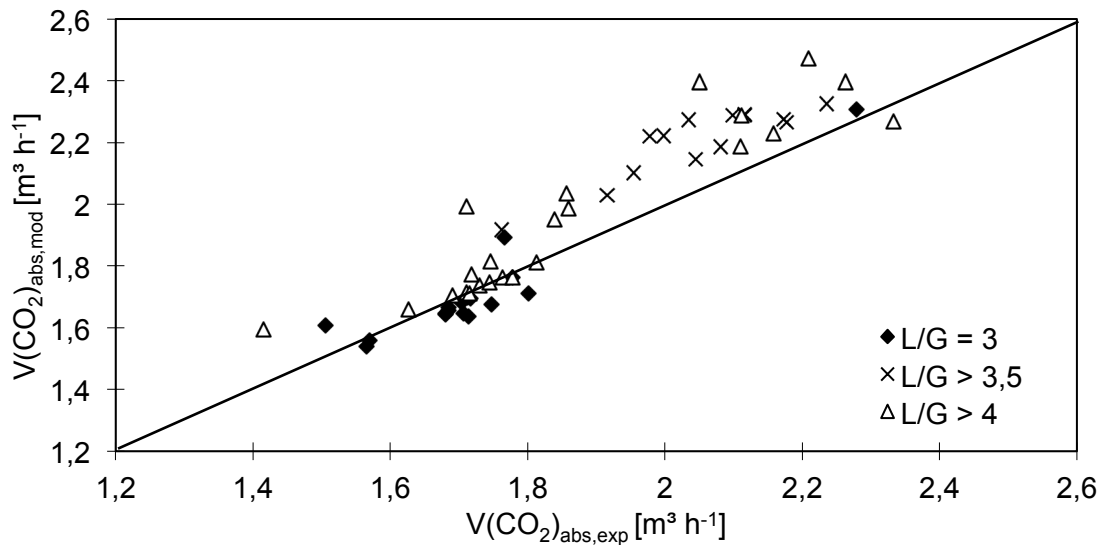


Abbildung 80: Auftragung der berechneten gegen die experimentell ermittelten abgeschiedenen  $\text{CO}_2$ -Ströme, Anlage Nr. 2

Hier ergibt sich in Abhängigkeit der L/G-Verhältnisse, dass niedrige L/G-Verhältnisse von 3 insgesamt die geringste Streuung und die beste Übereinstimmung zwischen Modelldaten und experimentellen Werten aufweisen.

Mit steigendem L/G-Verhältnis wird die Streuung der Messwerte insgesamt signifikant größer. Im Übrigen steigt auch die Tendenz zu insgesamt etwas höheren Ergebnissen bei der Modellrechnung.

Im Vergleich zu der zuvor beschriebenen mobilen Anlage ist diese Anlage hinsichtlich der umlaufenden Flüssigkeitsvolumenströme etwa um den Faktor 10 kleiner. Auch für diese deutlich geringeren Flüssigkeitsumläufe kann eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment gefunden werden.

#### 5.6.6.3 Anlage Nr. 3 - [Tob2007]

In der Publikation [Tob2007] wurde eine ähnliche Technikumsanlage zur  $\text{CO}_2$ -Abscheidung mit wässrigen Aminlösungen vorgestellt.

Ebenfalls wurde dort ein kinetisches Modell zur Beschreibung dieser Anlage entwickelt und eine Gegenüberstellung experimenteller Ergebnisse mit Modellrechnungen durchgeführt.

Hervorzuheben ist hierbei, dass das in [Tob2007] verwendete Modell innerhalb der in Abschnitt 5.6.1 vorgestellten Modelltypen dem Typ 5 entspricht. Es weist damit die höchste Komplexität innerhalb der dort aufgeführten Modelltypen auf und sollte damit auch die präzisesten Ergebnisse liefern.

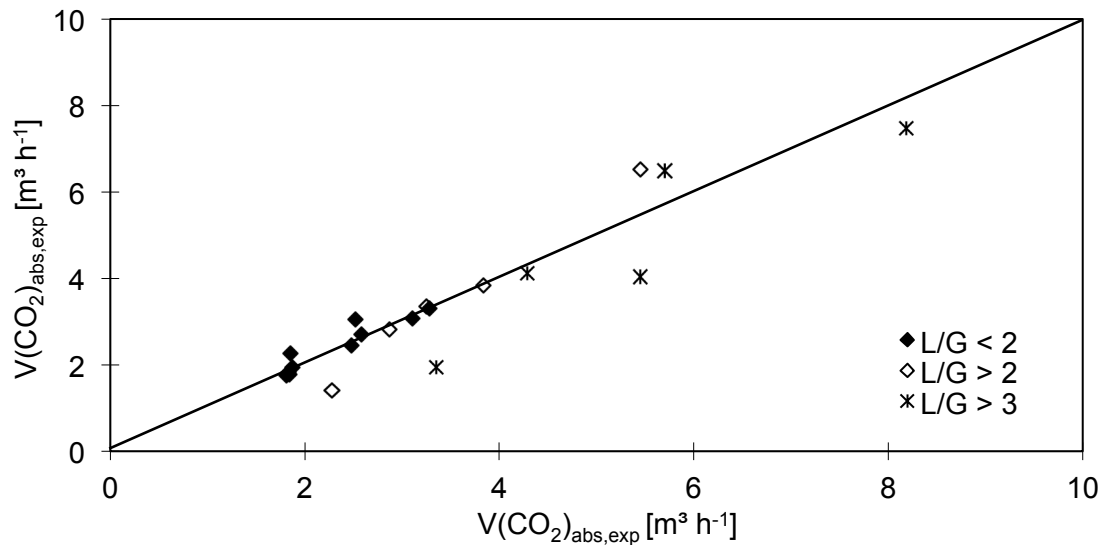


Abbildung 81: Auftragung der berechneten gegen die experimentell ermittelten abgeschiedenen  $\text{CO}_2$ -Ströme, Anlage Nr. 3

Obige Abbildung zeigt die Gegenüberstellung der mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten kinetischen Modells berechneten Werte und der in [Tob2007] publizierten experimentellen Daten.

Insgesamt ist festzuhalten, dass die berechneten Werte in einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Werten sind. Wie auch bei den Daten der EFFICO<sub>2</sub>-Anlage wird auch hier deutlich, dass die Abweichungen der Modellrechnungen von den experimentellen Werten für niedrige L/G-Verhältnisse am geringsten sind.

Mit steigendem L/G-Verhältnis lässt sich auch hier eine Zunahme der Streuung der Messwerte untereinander feststellen, aber auch der Differenzen von Modell zu Experiment.

Vergleicht man die Gegenüberstellung von Modell und Experiment mit dem in [Tob2007] veröffentlichten Parity-Plot, so ist erkennbar, dass das dort verwendete Modell insgesamt eine minimal bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aufweist.

Dennoch wird auch dort eine steigende Ungenauigkeit des Modells zu hohen L/G-Verhältnissen deutlich. Diese wird in der Literatur hauptsächlich auf die ungenaue Beschreibung der Gleichgewichtsbedingungen, gerade bei hohen Beladungen, zurückgeführt.



### 5.6.7 Einsatz von Carbonat-Amin-Blends

Neben der Modellvalidierung an Hand von vorhandenen experimentellen Daten in den vorangegangenen Abschnitten wird hier ein Vergleich der Anlagenperformance der mobilen Anlage unter Einsatz der ebenfalls zuvor betrachteten Carbonat-Amin-Blends beschrieben.

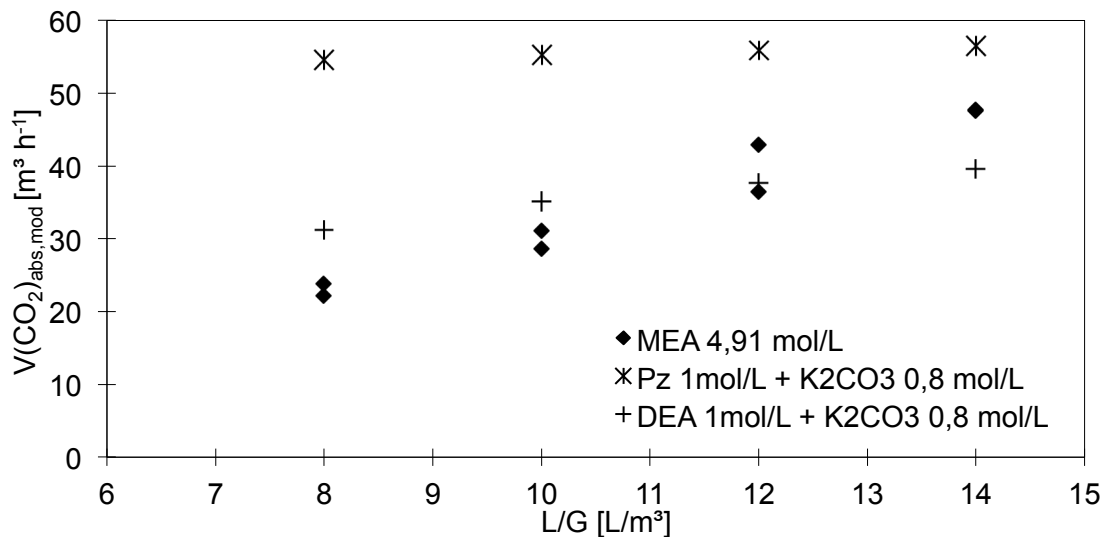


Abbildung 82: Berechnete Abscheideleistungen verschiedener Blends im Vergleich zu MEA

Im Vergleich zu einer reinen 4,91 mol/L MEA-Lösung zeigen die beiden Carbonat-Amin-Blends insgesamt eine etwas geringere Abhängigkeit der Abscheideleistung vom eingestellten L/G-Verhältnis. Dies liegt daran, dass diese Lösungen über einen insgesamt weiteren Beladungsverlauf konstantere Absorptionsgeschwindigkeiten als reine Amine aufweisen. Somit hat eine Verschiebung der rich-Beladung zu höheren Werten (hier durch ein geringeres L/G-Verhältnis) keinen so starken Einfluss auf die mittlere Geschwindigkeit der Absorption und damit die Abscheideleistung.

Das Carbonat-DEA-Blend zeigt eine mit der Referenz vergleichbare Performance. Zu berücksichtigen ist dabei jedoch, dass hier deutlich weniger Amin eingesetzt werden muss, als bei der MEA-Lösung.

Piperazin zeigt insgesamt eine erheblich bessere Abscheideleistung als die beiden anderen hier dargestellten Waschmittelsysteme. Innerhalb des betrachteten L/G-Bereichs können deutlich größere Mengen CO<sub>2</sub> abgeschieden werden. Unter den hier eingestellten Prozessbedingungen entsprechen 60 m h<sup>-3</sup> etwa einer Abscheideleistung von 90 %.

So kann hier unter Verwendung des Piperazin-Blends bereits bei sehr niedrigen L/G-Verhältnissen und unter Einsparung einer erheblichen Menge an Amin-Lösung im System eine annähernd 90 %ige CO<sub>2</sub>-Abscheidung erreicht werden. Zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit sind weiterhin die benötigten Regenerationsenergiebedarfe der unterschiedlichen Waschmittel im technischen Einsatz entscheidend.

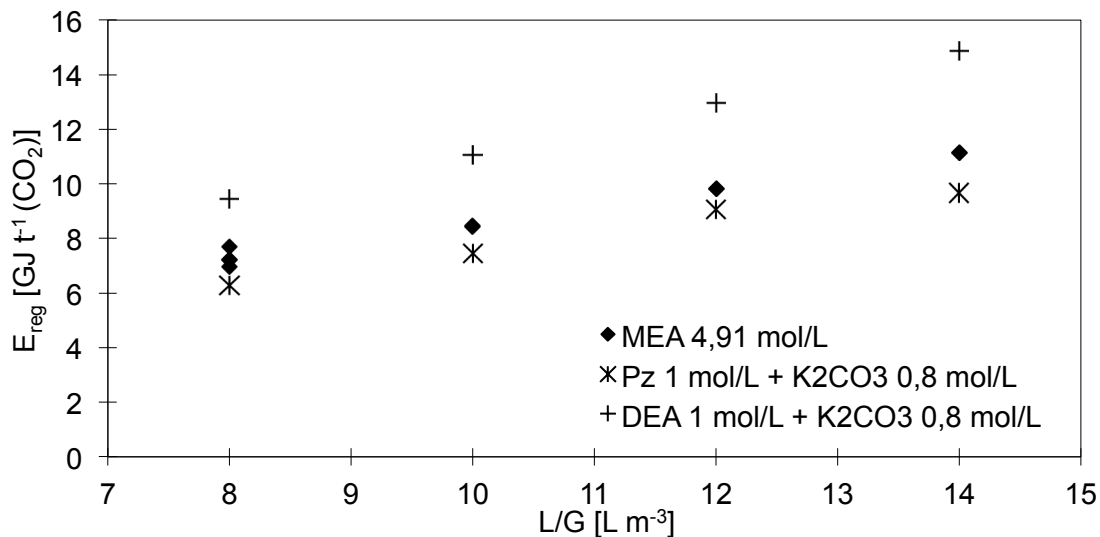


Abbildung 83: Berechnete Regenerationsenergiebedarfe im Vergleich zu MEA

Im Vergleich zeigen die hier betrachteten Waschmittel zum Teil erhebliche Unterschiede ihrer Regenerationsenergiebedarfe.

Die Regenerationsenergiebedarfe des DEA-Blends liegen innerhalb des betrachteten Bereichs deutlich über denen der anderen beiden Lösungen. Dies ist hier hauptsächlich auf die vergleichsweise niedrigen Beladungen des Waschmittels und den damit hohen spezifischen Energiebedarf für die Aufheizung des Waschmittels zurückzuführen. Durch eine Variation der Prozessparameter, hier eine größere Kolonnenhöhe oder geringere L/G-Verhältnisse, kann eine Verringerung der Energiebedarfe erfolgen.

Der Vergleich zwischen MEA und dem Piperazin-Blend zeigt, dass der Piperazin-Blend insgesamt etwas niedrigere Energiebedarfe zur Regeneration aufweist.

Dies ist zum einen auf die deutlich geringere Absorptionseenthalpie zurückzuführen. Zum anderen liegt die Gleichgewichtsbeladung des hier gezeigten Blends bei über 0,8 mol/mol, wodurch die spezifischen Energiebedarfe für die Waschmittelaufheizung deutlich geringer ausfallen.

Damit kann neben einer erheblichen Verbesserung der Abscheideleistung unter gegebenen Betriebsparametern außerdem noch eine deutliche Verringerung der benötigten Regenerationsenergiebedarfe unter Verwendung eines Piperazin-Blends erreicht werden.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird die Beschreibung und Optimierung von  $\text{CO}_2$ -Abscheideprozessen aus Kraftwerksrauchgasen mittels wässriger Aminlösungen und Amin-Carbonat-Blends untersucht. Hierzu werden kinetische und thermodynamische Laboruntersuchungen durchgeführt, die dazu dienen, relevante Stoffdaten der verschiedenen Lösungen zu ermitteln. Auf Basis dieser Daten wird ein kinetisches Modell erstellt, mit dessen Hilfe es möglich ist, die im Technikumsmaßstab ablaufenden Prozesse in einigen Technikumsanlagen zu beschreiben.

Ferner werden auch Versuche unter realen Rauchgasbedingungen in einem Steinkohlekraftwerk an einer PCC-Technikumsanlage durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche werden ebenfalls mit Hilfe des verwendeten kinetischen Modells abgebildet und zur Modellvalidierung verwendet.

Im Rahmen experimenteller Laborarbeiten wird ein Fallfilmreaktor detailliert beschrieben und die Methodik der Versuchsdurchführung und Auswertung kritisch validiert. Dabei wird zunächst das einfache, rein physikalische System aus Wasser und  $\text{CO}_2$  betrachtet.

Hier wird die Henry-Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  bei verschiedenen Temperaturen in reinem Wasser untersucht und mit verschiedenen Literaturdaten verglichen. Es kann eine sehr gute Übereinstimmung von den experimentell ermittelten Werten zu den in der Literatur publizierten Daten ermittelt werden.

Außerdem werden die physikalischen Stoffübergangskoeffizienten von  $\text{CO}_2$  in reines Wasser experimentell ermittelt. Mit Hilfe des Zwei-Film-Modells kann anschließend die Kinetik der  $\text{CO}_2$ -Desorption als Umkehrprozess des reinen Absorptionsvorgangs auf Basis dieser Daten beschrieben werden.

Bei der Verwendung unterschiedliche Trägergase kann ermittelt werden, dass diese unter den experimentellen Bedingungen keinen Einfluss auf die effektiven Stoffübergangskoeffizienten von  $\text{CO}_2$  in wässrige Lösungen haben. Die dadurch

hervorgetretene Annahme einer maßgeblich flüssigkeitsseitigen Stofftransport-limitierung ist ebenfalls detailliert untersucht worden.

Durch die Modellierung von orts- und zeitaufgelösten Diffusionsprofilen von  $\text{CO}_2$  in der Gasphase und im Flüssigkeitsfilm innerhalb des Reaktors kann gezeigt werden, dass der Stoffübergang maßgeblich durch die Diffusion des  $\text{CO}_2$  in der Flüssigkeit beeinflusst wird.

Bei der kinetischen Untersuchung einiger ausgewählter Amine können ebenfalls gute Übereinstimmungen mit Literaturdaten herausgestellt werden. Zur weiteren Validierung des experimentellen Aufbaus wird die Absorptionskinetik von  $\text{CO}_2$  in wässrige MEA-Lösungen betrachtet und ebenfalls mit Literaturdaten verglichen. Hier kann, im Rahmen der Streuung der Literaturdaten, eine sehr gute Übereinstimmung mit diesen Werten ermittelt werden.

Bei den ermittelten Desorptionskinetiken können, sofern Literaturwerte vorhanden sind, ebenfalls gute Übereinstimmungen mit diesen aufgezeigt werden. Dabei ist jedoch festzuhalten, dass die Art des experimentellen Aufbaus einen erheblichen Einfluss auf die ermittelten Werte haben kann. So können z.T. niedrigere, kinetische Werte in der Literatur auf eine  $\text{CO}_2$ -Anreicherung am Gas-Flüssigkeitsinterface und damit auf eine Verringerung der Triebkraft des Desorptionsprozesses zurückzuführen sein.

Die Untersuchung der Desorptionskinetiken von Carbonat-Amin-Blends zeigt, dass durch die Verwendung solcher Waschmittelformulierungen eine erhebliche Menge des eingesetzten Amins eingespart und durch Kaliumcarbonat ersetzt werden kann, ohne dass es zu signifikanten Einbußen hinsichtlich der Reaktionskinetik kommt.

Weiterhin kann gezeigt werden, dass die Carbamat-Stabilität des verwendeten Amins einen direkten Einfluss auf die gemessenen Desorptionsgeschwindigkeiten hat. So führen instabilere Carbamate zu einer Steigerung der Desorptionsrate, wohingegen sehr stabile Carbamate keinen Beitrag leisten.

Bei der Durchführung von Versuchsfahrten mit 4,91 mol/L MEA-Lösungen (30 mass.-%) an der mobilen  $\text{CO}_2$ -Anlage können einige Abhängigkeiten der  $\text{CO}_2$ -Abscheideleistung von Betriebsparametern abgeleitet werden.

Zunächst kann gezeigt werden, dass die zuvor programmierten Regelungen für einen stabilen Anlagenbetrieb auch über längere Versuchsdauern hin ohne externes Eingreifen stabile Betriebspunkte einhalten können. Des Weiteren ist festzuhalten, dass es trotz zum Teil erheblicher Temperaturschwankungen des Niederdruckdampfs möglich ist, den Desorber der Anlage ohne starke Schwankungen aufzuheizen und zu betreiben.

Auch die Abscheideleistung hängt deutlich vom L/G-Verhältnis ab. Des Weiteren kann gezeigt werden, dass die Abscheideleistung erheblich von der Desorbertemperatur abhängt, da diese direkt die lean-Beladung des Waschmittels bei Absorber-Eintritt beeinflusst. Im Gegensatz dazu kann nur eine geringe Abhängigkeit der Abscheideleistung von der Temperatur der Absorptionskolonnen innerhalb des untersuchten Bereichs festgestellt werden.

Auf Basis einiger verlässlich ermittelbarer Labordaten ist ein kinetisches Modell zur Beschreibung der CO<sub>2</sub>-Abscheidung auf Basis wässriger Aminlösungen in Absorptionskolonnen mit strukturierten Packungen erstellt worden.

Zunächst wird eine Parametervariation durchgeführt, um sicherzustellen, dass keine fälschlichen Beeinflussungen der Ergebnisse allein durch Parameterabweichungen hervorgerufen werden. Durch die Verwendung einer ausreichenden Stufenzahl bei den Berechnungen kann außerdem eine hinreichende Berechnungsgenauigkeit sichergestellt werden.

Zusammenfassend kann aufgezeigt werden, dass niedrige L/G-Verhältnisse und hohe CO<sub>2</sub>-Partialdrücke energetisch ideal sind, um möglichst geringe, spezifische Energiebedarfe der Waschmittelregeneration realisieren zu können. Weiterhin ist festzuhalten, dass der Energiebedarf der Waschmittelaufheizung einen Großteil des Gesamtenergiebedarfs ausmacht. Daher sind möglichst hohe Waschmittelausgangstemperaturen nach der CO<sub>2</sub>-Absorption erstrebenswert, um diesen zu minimieren.

Die Validierung des Modells an Hand von Modelldaten von drei verschiedenen Versuchsanlagen zeigt eine gute Übereinstimmung von theoretischen mit experimentellen Daten.

Der Vergleich von Modelldaten mit experimentellen Daten der mobilen CO<sub>2</sub>-Anlage zeigt eine insgesamt gute Übereinstimmung mit leichten Abweichungen

für niedrige L/G-Verhältnisse. Diese sind auf Ungenauigkeiten des hydraulischen Modells zurückzuführen und können durch einen dimensionslosen Korrekturterm minimiert werden.

Für experimentelle Daten der EFFICO<sub>2</sub>-Anlage (Anlage Nr. 2) liegt insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung mit den Modellergebnissen vor. Hier zeigen die Ergebnisse bei niedrigen L/G-Verhältnissen die insgesamt geringste Streuung und Abweichung von den Modelldaten.

Eine vergleichbare Übereinstimmung kann ebenfalls für die in [Tob2007] publizierten Versuchsdaten ermittelt werden (Vgl. Anlage 3). Auch hier sind für niedrige L/G-Verhältnisse die geringsten Abweichungen von Experiment und Modell erkennbar. Ein Vergleich zu dem erheblich komplexeren Modell aus [Tob2007] zeigt, dass es auch auf Basis eines Modells mit sehr wenigen Labordaten möglich ist, eine gute Beschreibung der in Kolonnen mit strukturierten Packungen ablaufenden Prozesse bei der reaktiven CO<sub>2</sub>-Absorption in wässrige Aminlösungen durchzuführen.

Die Anwendung des kinetischen Modells auf alternative Waschmittelsysteme, hier Carbonat-Amin-Blends, zeigt, dass diese zum Teil deutlich bessere Abscheideleistungen unter gegebenen Betriebsparametern aufweisen als die Referenzsubstanz 30 mass.-% MEA.

Die Ergebnisse dieser Arbeit machen deutlich, dass es möglich ist, mit Hilfe eines vergleichsweise simplen kinetischen Modells die Prozesse der CO<sub>2</sub>-Abscheidung im Technikumsmaßstab zu beschreiben. Hierzu ist es jedoch essentiell auf valide Daten und für das jeweils zu beschreibende System angepasste Modellparameter zurückzugreifen.

Zur Ermittlung verlässlicher kinetischer und thermodynamischer Daten sind Laboraufbauten kritisch charakterisiert und im Vergleich zu Literaturdaten (Henry-Koeffizienten, Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten) validiert worden. Dabei ist eine sehr gute Übereinstimmung zu den Daten aus der Literatur gefunden worden.

Die praktische Übertragbarkeit des hier verwendeten Modells auf andere Waschmittel ist durch den Einsatz dieser Waschmittel im Technikumsmaßstab

zeigen. Gerade Carbonat-Piperazin-Blends zeigen erste vielversprechende Ergebnisse.

Weitere Arbeiten müssen vor allem das Langzeitverhalten von im Labor als vielversprechend charakterisierten Waschmittelformulierungen im Realbetrieb mit weiteren Schadkomponenten( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , Stäube) im Fokus haben. Gerade der Einfluss der Waschmitteldegradation in Hinblick auf Toxizität und Korrosivität ist für die Gesamtbeurteilung eines Waschmittels noch genauer zu betrachten.



## 7. Literatur

- [Aar2005] D. Aaron, C. Tsouris; *Separation of CO<sub>2</sub> from Flue Gas: A Review*; Sep. Sci Techn., 40, pp. 321-328; **2011**.
- [Abo2003] A. Aboudheir, P. Tontiwachwuthikul, A. Chakma, R. Idem; *Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO<sub>2</sub>-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions*, Chem. Eng. Sci., 58, pp. 5195-5210; **2003**.
- [Ade2014] J.K. Adewole, A.L. Ahmand, C.P.Leo; *Current challenges in membrane separation of CO<sub>2</sub> from natural gas: A review*; IGCC, 17, pp. 46-65; **2013**.
- [Atk2008] P.W. Atkins, J. Paula; *Physikalische Chemie*; Buch; WILEY-VCH; **2008**.
- [Ast1981] G. Astarita , D.W. Savage; *Promotion of CO<sub>2</sub> Mass Transfer in Carbonate Solutions*, Chem. Eng. Sci., 36, pp. 581-588; **1981**.
- [Bae2002] M. Baerns, H. Hoffmann, A. Renken; *Chemische Reaktionstechnik. Lehrbuch der Technischen Chemie*; Buch; WILEY-VCH; **2002**.
- [Beh2011] P. Behr, A. Maun, A. Tunnat, G. Oeljeklaus, K. Görner; *Kinetic Study on Promoted Carbonate Solutions for CO<sub>2</sub> Capture from flue gas*, Energy Procedia, 4, pp. 85-92; **2011**.
- [Beh2013a] P. Behr, A. Maun, A. Tunnat, K. Görner; *Optimization of CO<sub>2</sub> capture from flue gas with promoted potassium carbonate solutions*, Energy Procedia – to be published; presented on GHGT 11 Conference, Kyoto, Japan; **2013a**.

- [Beh2013b] P. Behr, A. Maun, A. Tunnat, K. Görner; *Detailed Studies on the absorption kinetics of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions for small superficial liquid loadings*; Energy Procedia – to be published; presented on GHGT 11 Conference, Kyoto, Japan; **2013b**.
- [Ben1968] S.W. Benson, *THERMOCHEMICAL KINETICS*; Buch; John Wiley; **1968**.
- [Bil1995] R. Billet; *Packed Towers in Processing and Environmental Technology*; Buch; Wiley-VCH; **1995**.
- [Bis2002] S. Bishnoi, G.T. Rochelle; *Absorption of carbon dioxide in aqueous piperazine/methyldiethanolamine*; AIChE Journal, 48, pp. 2788-2799; **2002**.
- [Bla1983] P.M.M. Blauwhoff, G.F. Versteeg, W.P.M. van Swaaij; *A study on the reaction between CO<sub>2</sub> and alkanolamines in aqueous solutions*; Chem. Eng. Sci., 38, pp. 1411-1429; **1983**.
- [Bre2004] R. Bredesen, K. Jordal, O. Bolland; *High-temperature membranes in power generation with CO<sub>2</sub> capture*, Chem Eng. Proc., 43, pp. 1129-1158; **2004**.
- [Bru2014] A. Brunetti, E. Drioli, Y. M. Lee, G. Barbieri; *Engineering evaluation of CO<sub>2</sub> separation by membrane gas separation systems*; Journal of Membrane Science, 454, pp. 305-315; **2014**.
- [Cul2006] J. Cullinane, G.T. Rochelle; *Kinetics of Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Potassium Carbonate and Piperazine*; Ind. Eng. Chem. Res., 45, pp. 2531-2545; **2006**.
- [Cus2009] E.L. Cussler; *Diffusion. Mass transfer in fluid systems*, 3rd Edition; Buch; Cambridge University Press; **2009**.

- [Dan1951] P.V. Danckwerts; *Significance of liquid-film coefficients in gas absorption*; Ind. Eng. Chem., 43, pp. 1460 ff.; **1951**.
- [Dan1970] P.V. Dankwerts; *Gas-Liquid Reactions*; Buch; McGraw-Hill Book Company, **1970**.
- [Dan1979] P.V. Dankwerts; *The reaction of CO<sub>2</sub> with ethanolamines*; Chem. Eng. Sci, 34, pp. 443-446; **1979**.
- [DaS2004] E.F. da Silva; H. F. Svendsen; *Ab Initio Study of the Reaction of Carbamate Formation from CO<sub>2</sub> and Alkanolamines*; Ind. Eng. Chem. Res., 43 pp. 3413-3418; **2004**.
- [DaS2006] E.F. da Silva, H.F. Svendsen; *Study of the Carbamate Stability of Amines Using ab Initio Methods and Free-Energy Perturbations*; Ind. Eng. Chem. Res., 45, pp. 2497-2504; **2006**.
- [Don1980] T.L. Donaldson, Y.N. Nguyen; *Carbon Dioxide Reaction Kinetics and Transport in Aqueous Amine Membranes*; Ind. Eng. Chem. Fundamen., 19, pp. 260-266; **1980**.
- [Eff2013] D. Kruse, K. Görner, P. Wasserscheid; *Neue Absorbentien zur Effizienteren CO<sub>2</sub>-Abtrennung - EFFICO<sub>2</sub>*; Abschlussbericht; Förderkennzeichen: 01RC1003A-C; 2013.
- [Ell1969] C.S. Ellis, J.N. Holsen; *Diffusion coefficients for Helium-Nitrogen and Nitrogen Carbon Dioxide at elevated Temperatures*; I & EC Fundamentals, 8, pp. 787-791; **1969**.
- [Ewe2011] G. Ewert, J. Kemper, Y. Algayer, A. Meshkova; *Degradations und Energieverhalten reaktiver Amin-Lösungen bei der CO<sub>2</sub>-Absorption/Desorption*; Chem. Ing. Tech., 43, pp. 2121-2130; **2011**.

- [Fav2007] E. Favre; *Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption?*; J. Mem. Sci., 294, pp. 50-59; **2007**.
- [Fer2012] D. Fernandes, W. Conway, R. Burns, G. Lawrance, M. Maeder, G. Puxty; *Investigations of primary and secondary amine carbamate Stability by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy for post combustion capture of carbon dioxide*; J. Chem. Thermodynamics, 54, pp. 183-191; **2012**.
- [Fu2013] D. Fu, X.C. Wu, H.M. Hao; *Investigation of the Solubility and Absorption Rate of  $\text{CO}_2$  in DEA Promoted  $\text{K}_2\text{CO}_3$  Aqueous Solution*; Adv. Mat. Res., 668, pp. 174-177; **2013**.
- [Ham2010] E.S. Hamborg, S.R.A. Kersten, G.F. Versteeg; *Absorption and desorption mass transfer rates in non-reactive systems*; Chem. Eng. J., 161, pp. 191-195; **2010**.
- [Ham2012] E.S. Hamborg, G.F. Versteeg; *Absorption and desorption mass transfer rates in chemically enhanced reactive systems. Part II: Reverse kinetic rate parameters*; Chem. Eng. J., 198-199, pp. 561-570; **2012**.
- [Hig1935] R. Higbie; *The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure*; Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 31, pp. 36 ff.; **1935**.
- [IEA2013] International Energy Agency;  *$\text{CO}_2$  Emission from Fuel Combustion – Highlights, 2013 Edition*; [www.iea.org](http://www.iea.org); (accessed 05.03.2014).
- [IPC2005] Intergovernmental Panel on Climate Change; *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*; Cambridge University Press; **2005**.

- [IPC2007a] Intergovernmental Panel on Climate Change; *IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007 Global Mean Temperature*; www.ipcc.ch; (accessed 04.03.2014).
- [IPC2007b] Intergovernmental Panel on Climate Change; *Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change. Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; www.ipcc.ch; (accessed 04.03.2014).
- [Jam2006a] A. Jamal, A. Meisen, C. Jim Lim; *Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor-I. Experimental apparatus and mathematical modelling*; Chem. Eng. Sci., 61, pp. 6571-6589; **2006**.
- [Jam2006b] A. Jamal, A. Meisen, C. Jim Lim; *Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor—II: Experimental results and parameter estimation*; Chem. Eng. Sci., 61, pp. 6590-6603; **2006**.
- [Ken2001] E.Y. Kenig, R. Schneider, A. Górak; *Reactive absorption: optimal process design via optimal modelling*; Chem. Eng. Techn., 56, pp. 343-350; **2001**.
- [Kie2010] H. Kierzkowska-Pawlak, A. Chacuk; *Carbon Dioxide Removal from Flue Gases by Absorption /Desorption in Aqueous Diethanolamine Solutions*; Air&Waste Manage. Assoc., 60, pp. 925-931; **2010**.
- [Kie2011] H. Kierzkowska-Pawlak, A. Chacuk; *Kinetics of CO<sub>2</sub> desorption from aqueous N-methyl-diethanolamine solutions*, Chem. Eng. J., 168, pp. 367–375; **2011**.

- [Ko2001] J.J. Ko, T.C. Tsai, C.Y. Lin, H.M. Wang, H.M. Li; *Diffusivity of Nitrous Oxide in Aqueous Alkanolamine Solutions*; J. Chem. Eng. Data, 46, pp. 160-165; **2001**.
- [Krau2012] M. Kraume; *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*; Buch; Springer Verlag; **2012**.
- [Lan1991] J. Landau, *Desorption with a chemical reaction*; Chem. Eng. Sci., 47, pp. 1601-1606; **1991**.
- [Lev1999] O. Levenspiel; *Chemical Reaction Engineering, 3rd Edition*; Buch; John WILEY-VCH; **1999**.
- [Lew1924] W.K. Lewis, W.G. Whitman; *Principles of gas absorption*; Ind. Eng. Chem.; 16, pp. 1215 ff.; **1924**.
- [Loh2007] B. Lohrengel; *Einführung in die thermischen Trennverfahren: Trennung von Gas-, Dampf-, und Flüssigkeitsgemischen*; Buch; Oldenburg Wissenschaftsverlag; **2007**.
- [LUA2013] *private communications*; Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik und Anlagentechnik; **2013**.
- [Luo2012] X. Luo, A. Hartano, H.F. Svendsen; *Comparative kinetics of carbon dioxide absorption in unloaded monoethanolamine solutions using wetted wall and string of discs columns*; Chem. Eng Sci., 82, 31-40; **2012**.
- [Mac2003] J. Mackowiak; *Fluidynamik von Füllkörpern und Packungen. Grundlagen der Kolonnenauslegung*; Buch; Springer Verlag, 2. Auflage; **2003**.

- [McC2011] N. McCann, D. Phan, D. Fernandes, M. Maeder; *A systematic investigation of carbamate stability constants by  $^1\text{H}$  NMR*; IJGCC, 5, p. 396-400; **2011**.
- [Mah1983] V.V. Mahajani, P.V. Danckwerts; *The stripping of  $\text{CO}_2$  from amine-promoted potash solutions at 100 °C*; Chem. Eng. Sci. 28, pp. 321-327; **1983**.
- [Not2009] R.J. Notz;  *$\text{CO}_2$ -Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mittels Reaktivabsorption*; Thesis; Universität Stuttgart; **2009**.
- [Pac2000] M.A. Pacheco, S. Kaganoi, G.T. Rochelle;  *$\text{CO}_2$  absorption into aqueous mixtures of diglycolamine and methyldiethanolamine*, Chem. Eng. Sci., 55, pp. 5125-5140; **2000**.
- [Pas2008] E. Pasche; *Auf dem Weg zum Clean-Coal-Kraftwerk*; VDI-Nachrichten, 40, pp. 15 ff.; **2008**.
- [Pin1956] B.R.W. Pinsent, L. Pearson, F.J.W. Roughton; *The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions*; Transactions of the Faraday Society, 52, pp.1512-1520; **1956**.
- [Pux2009] G. Puxty, R. Rowland, A. Allport, Q. Yang, M. Brown, R. Burns, M. Maeder, A. Attalla; *Carbon Dioxide Postcombustion Capture: A Novel Screening Study of the Carbon Dioxide Absorption Performance of 76 Amines*; Environ. Sci. Tech., 43, pp. 6427-6433, **2009**.
- [Rie2007] E. Riedel, C. Janiak; *Anorganische Chemie*, 7th ed.; Buch; Walter de Gruyter GmbH, **2007**.
- [Rin1995] E.B. Rinker, S.S. Ashour, O.C. Sandall; *Kinetics And Modelling Of Carbon Dioxide Absorption Into Aqueous Solutions Of N-Methyldiethanolamine*; Chem. Eng. Sci., 50, pp. 755-768; **1995**.

- [Sam2012] A. Samanta, A. Zhao, G.K.H. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta; *Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Capture Using Solid Sorbents: A Review*; Ind. Eng. Chem. Res, 51, pp. 1438-1463, **2012**.
- [Sar1983] G. Sartori, D.W. Savage, *Sterically Hindered Amines for CO<sub>2</sub>-Removal from Gases*; Ind. Eng. Chem. Fundam., 22, pp. 239 ff.; **1983**.
- [Sav1984] D.W. Savage, G. Sartori, G. Astarita; *Amines as Rate Promoters for Carbon Dioxide Hydrolysis*; Faraday Discuss. Chem. Soc., 77, pp. 17-31; **1984**.
- [Sch1997] E.U. Schlünder, F. Thurner; *Destillation, Absorption, Extraktion*; Buch; Vieweg Verlag; **1997**.
- [STE2013] STEAG GmbH; Freigabe: Dr. Jürgen Fröhlich; **2013**.
- [Sul2014a] Sulzer Chemtech Ltd.; *Strukturierte Packungen für Destillation, Absorption und Reaktivdestillation*; über [www.sulzer.com](http://www.sulzer.com) (accessed 01.03.2014).
- [Sul2014b] Sulzer Chemtech Ltd.; *Internals for packed columns*; über [www.sulzer.com](http://www.sulzer.com) (accessed 01.03.2014).
- [Tsa2000] T.T. Tsai, J.J. Ko, H.M. Wang, C.Y. Lin, M.H. Li; *Solubility of Nitrous Oxide in Alkanolamine Aqueous Solutions*; J. Chem. Eng. Data, 45, pp. 341-347; **2000**.
- [Tob2007] F.A. Tobiesen, H.F. Svendsen; *Experimental Validation of a Rigorous Absorber Model for CO<sub>2</sub> Postcombustion Capture*; AIChE Journal, 53, pp. 846-865; **2007**.



- [Tun2013a] A. Tunnat, P. Behr, K. Görner; *Untersuchungen der Desorptionskinetik von CO<sub>2</sub> aus wässrigen Amin und Carbonatlösungen zur Optimierung von CO<sub>2</sub>-Abscheideprozessen*; Konferenzband; 45. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden; **2013**.
- [Tun2013b] A. Tunnat, P. Behr, K. Görner; *Desorption Kinetics of CO<sub>2</sub> from Water and aqueous Amine Solutions*, Energy Procedia, to be published; **2013**.
- [Upa2007] S.K. Upadhyay; *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*; Buch; Springer Verlag; **2007**.
- [Ver1988] G.F. Versteeg, W.P.M. van Swaaij; *Solubility and Diffusivity of Acid Gases (CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>) in Aqueous Alkanolamine Solutions*; J. Chem. Eng. Data., 33, pp. 29-34; **1988**.
- [Ver1996] G.F. Versteeg, L.A.J. van Dijck, W.P.M. van Swaaij; *On the kinetics between CO<sub>2</sub> and alkanolamines both in aqueous and nonaqueous solutions. An overview*; Chem. Eng. Commun., 144, pp. 113 ff.; **1996**.
- [Was1980] L. Wassner; *Wärmeübergang mit Phasenumwandlung bei Fallfilmen*; Wärme und Stoffübertragung, 14, pp. 23-30; **1980**.
- [Yan2008] H. Yang, Z. Xu, M. Fan; *Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture*; Journal of Environmental Science, 20, pp. 14 ff.; **2008**.
- [Yu2012] C.-H. Yu, C.-H. Huang, C.-S. Tan; *A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption*; Aerosol and Air Quality Research, 12, pp. 745-769; **2012**.

- [Ver1988] G.F. Versteeg, W.P.M. van Swaaij; *Solubility and Diffusivity of Acid Gases (CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>) in Aqueous Alkanolamine Solutions*; J. Chem. Eng. Data, 33, pp. 29-34; **1988**.
- [Wan2011] M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, C. Ramshaw; *Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review*; Chem. Eng. Res. Des, 89, pp. 1609-1624; **2011**.
- [Wed2004] G. Wedler; *Lehrbuch der physikalischen Chemie*; Buch; Weinheim VCH; 5. Auflage; **2004**.
- [Wil2004] M. Wilson, P. Tontiwachtuthikul, A. Chakma, R. Idem, A. Veawab, D. Gelowitz, J. Barrie, C. Maritz; *Test results from a CO<sub>2</sub>-extraction pilot plant at boundary dam coal-fired power station*; Energy, 29, pp. 1259-1267; **2004**.

## 8. Anhang

### Symbolverzeichnis

#### Lateinische Symbole

$a$	spez. Oberfläche	$[\text{m}^2 \text{ m}^{-3}]$
$a_h$	hydraulische Oberfläche	$[\text{m}^2 \text{ m}^{-3}]$
$A$	Oberfläche	$[\text{m}^2]$
$A_{\text{Kol}}$	Kolonnenquerschnitt	$[\text{m}^2]$
$c_0$	Ausgangskonzentration für $t=0$	$[\text{mol m}^{-3}]$
$c_i$	Konzentration der Komponente $i$	$[\text{mol m}^{-3}]$
$c_i^*$	Gleichgewichtskonzentration der Komponente $i$	$[\text{mol m}^{-3}]$
$c_k$	Konstante des Kalorimeters	$[\text{J K}^{-1}]$
$c_p$	Wärmekapazität	$[\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}]$
$C_h$	Parameter für Packungseigenschaften	$[-]$
$d$	Durchmesser	$[\text{m}]$
$D$	Diffusionskoeffizient	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
$e$	Euler'sche Zahl	$[-]$
$E$	Energie	$[\text{J}]$
$E_a$	Aktivierungsenergie	$[\text{J mol}^{-1}]$
$F$	Kraft	$[\text{N}]$
$F_g$	Gasbelastungsfaktor	$[\text{Pa}^{0,5}]$
$F_l$	Flüssigkeitsbelastungsfaktor	$[\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$
$Fr$	Froude-Zahl	$[-]$
$g$	Erdbeschleunigung	$[\text{m s}^{-2}]$
$h$	Höhe	$[\text{m}]$
$h_l$	Holdup/ Flüssigkeitsinhalt	$[\text{m}^3 \text{ m}^{-3}]$
$H$	Enthalpie	$[\text{J mol}^{-1}]$
$Ha$	Hatta-Zahl	$[-]$
$j$	Stoffstromdichte	$[\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$
$k_0$	Präexponentieller Faktor	$[\text{mol}^{-(n+1)} \text{ m}^{3(n-1)} \text{ s}^{-1}]$
$k_1$	Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung	$[\text{s}^{-1}]$

$k_2$	Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung	$[m^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$
$k_g$	gasseitiger, phys. Stoffübergangskoeff.	$[m \text{ s}^{-1}]$
$k_l$	flüssigkeitsseitiger phys. Stoffübergangskoeff.	$[m \text{ s}^{-1}]$
$K$	Gleichgewichtskonstante	$[-]$
$K_G$	Gesamtstoffübergangskoeffizient	$[m \text{ s}^{-1}]$
$K_H$	Henrykoeffizient	$[mol \text{ m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}]$
$l$	Länge	$[m]$
$L/G$	Flüssigkeits- zu Gas-Verhältnis	$[L \text{ m}^{-3}]$
$m$	Masse	$[kg]$
$\dot{m}$	Massenstrom	$[kg \text{ s}^{-1}]$
$M$	molare Masse	$[kg \text{ mol}^{-1}]$
$n$	Stoffmenge	$[mol]$
$\dot{n}$	Massenstrom	$[mol \text{ s}^{-1}]$
$N$	Teilchendichte	$[m^{-3}]$
$n_{Rkt}$	Reaktionsordnung	$[-]$
$p$	Druck	$[Pa]$
$p_i$	Partialdruck der Komponente i	$[Pa]$
$p_i^*$	Gleichgewichtspartialdruck der Komponente i	$[Pa]$
$pH$	pH-Wert	$[-]$
$pK_b$	$pK_b$ -Wert	$[-]$
$pK_s$	$pK_s$ -Wert	$[-]$
$pOH$	pOH-Wert	$[-]$
$r$	Massentransferrate	$[mol \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}]$
$r_{eff}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeit	$[mol \text{ s}^{-1}]$
$R$	universelle Gaskonstante	$[J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
$Re$	Reynolds-Zahl	$[-]$
$t$	Zeit	$[s]$
$T$	Temperatur	$[K]$
$v$	Geschwindigkeit	$[m \text{ s}^{-1}]$
$v^\#$	wahrscheinlichste Geschwindigkeit	$[m \text{ s}^{-1}]$
$v_{rel}$	Relativgeschwindigkeit	$[m \text{ s}^{-1}]$
$V$	Volumen	$[m^3]$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$[m^3 \text{ s}^{-1}]$
$x$	Molenbruch	$[-]$

X	Beladung	[-]
y	Ortskoordinate in y-Richtung	[-]
z	Stoßzahl	[s <sup>-1</sup> ]
z <sub>11</sub>	Gesamtzahl Stöße je Volumenelement	[m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]
z <sub>w</sub>	Gesamtzahl Stöße mit Oberfläche	[m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]

### Griechische Symbole

α	Wärmeübergangskoeffizient	[W K <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]
δ	Grenzschichtdicke	[m]
Δ	Differenz	[-]
ε	Porosität	[-]
η	Dynamische Viskosität	[N s m <sup>-2</sup> ]
π	Kreiszahl Pi	[-]
ρ	Dichte	[kg m <sup>3</sup> ]
τ	Verweilzeit	[s]
ν	Kinematische Viskosität	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
ω	Abscheidegrad	[-]

### Indizes

abs	Absorption
carb	Carbamat
des	Desorption
heat	Heizung
i	Komponente i bzw das Volumenelement i
j	Komponente j bzw das Volumenelement j
lean	schwach beladen
reg	Regeneration
rich	stark beladen
strip	Dampf
trans	Übergang

### Abkürzungen

DEA	Diethanolamin
MDEA	Methyldiethanolamin
MEA	Monoethanolamin
MMEA	2-(Methylamino)ethanol
Pz	Piperazin

### Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Weltweite CO <sub>2</sub> -Emissionen aus Verbrennung .....	1
Abbildung 2:	Aufteilung der CO <sub>2</sub> -Emissionen in 2011 nach Sektoren .....	2
Abbildung 3:	Beispielhafte Auftragung von $\ln(c_A)$ gegen t .....	19
Abbildung 4:	Schematische Darstellung der Zweifilmtheorie .....	22
Abbildung 5:	Schematische Darstellung der Penetrationstheorie, nach [Krau2012].....	24
Abbildung 6:	Schematische Darstellung von 4 ausgewählten Fällen nach [Lev1999] .....	26
Abbildung 7:	Darstellung eines Füllkörperelements[Sul2014a].....	32
Abbildung 8:	Schematischer Aufbau des Fallfilmreaktors.....	37
Abbildung 9:	Schematische Darstellung des Fallfilmreaktors, Reaktionsraum .....	38
Abbildung 10:	Exemplarische Absorptionsmessung einer 4,91 molaren MEA-Lösung bei 40 °C .....	41
Abbildung 11:	Schematische Darstellung des Reaktionskalorimeters .....	41
Abbildung 12:	Exemplarische Messdaten einer CO <sub>2</sub> -Absorptionsmessung in eine 4,91 mol/L MEA-Lösung.....	43
Abbildung 13:	Mobile Anlage zur CO <sub>2</sub> -Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen im Steinkohle Kraftwerk der STEAG in Lünen[STE2013] .	44
Abbildung 14:	Vereinfachtes Schema der mobilen Anlage .....	45
Abbildung 15:	Ermittelte Reynolds-Zahlen des Fallfilms in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Flüssigkeitsvolumenströme.....	48
Abbildung 16:	Berechnete Geschwindigkeitsprofile innerhalb des Flüssigkeitsfilms für 30-60 °C .....	49

Abbildung 17:	Auftragung der gemessenen gegen die eingestellten Gasvolumenströme .....	50
Abbildung 18:	Auftragung der Reynolds-Zahl der Gasphase gegen den Gasvolumenstrom bei 40 °C .....	51
Abbildung 19:	CO <sub>2</sub> -Absorptions-Stoffstromdichten in wässrige MEA-Lösungen bei 40 °C in Abhängigkeit der MEA-Konzentration.....	52
Abbildung 20:	Auftragung der Ab- und Desorptionsstoffstromdichten gegen die Temperatur .....	53
Abbildung 21:	Auftragung der Ab- und Desorptionsstoffstromdichten gegen den Gasvolumenstrom .....	54
Abbildung 22:	Auftragung der Ab- und Desorptionsstoffstromdichten gegen den Flüssigkeitsvolumenstrom .....	54
Abbildung 23:	Auftragung des Henry-Koeffizienten für CO <sub>2</sub> in reinem Wasser im Vergleich mit Literaturdaten.....	55
Abbildung 24:	Abhängigkeit des gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten vom Gasvolumenstrom bei 40 °C.....	57
Abbildung 25:	Abhängigkeit des flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten von CO <sub>2</sub> in Wasser von der Temperatur.....	58
Abbildung 26:	Diffusionsprofil von CO <sub>2</sub> in Stickstoff bei 25 °C .....	60
Abbildung 27:	Diffusionsprofil von CO <sub>2</sub> in Helium bei 25 °C.....	60
Abbildung 28:	Diffusionsprofil von CO <sub>2</sub> in Wasser bei 25 °C.....	61
Abbildung 29:	CO <sub>2</sub> -Diffusionsströme im gas- und flüssigkeitsseitigen Grenzfilm in Abhängigkeit des Abscheidegrads bzw. der Sättigung in der Flüssigkeit bei 25°C.....	62
Abbildung 30:	Konzentrationsabnahme bei der CO <sub>2</sub> -Desorption aus Wasser bei 30 °C.....	63
Abbildung 31:	Parity-Plot experimentell ermittelter und mit Hilfe des Zwei-Film-Modells berechneter CO <sub>2</sub> -Stoffstromdichten aus Wasser .....	64
Abbildung 32:	Strukturen der untersuchten Amine.....	65
Abbildung 33:	CO <sub>2</sub> -Massentransferrate in eine 1 mol/L MEA-Lösung bei 40 °C .....	66
Abbildung 34:	Berechnete Diffusionskoeffizienten von CO <sub>2</sub> in Wasser und wässrigen 1 mol/L Aminlösungen nach [Ver1998] und [Ko2001] .....	67

Abbildung 35:	Vergleich ermittelter Geschwindigkeitskonstanten mit Literaturdaten [Abo2003].....	68
Abbildung 36:	Anteil des flüssigkeitsseitigen Stoffübergangswiderstand am gesamten Stoffübergangswiderstand für eine 1 mol/L MEA-Lösung bei 40 °C .....	69
Abbildung 37:	Auftragung der Desorptions-Stoffstromdichten von CO <sub>2</sub> aus einer 1 mol/L MEA-Lösung bei 60°C.....	70
Abbildung 38:	Grafische Bestimmung des Gleichgewichtspartialdrucks .....	71
Abbildung 39:	Vergleich experimenteller Daten mit ASPEN+ Simulation für 4,91 mol/L MEA bei 40 °C.....	71
Abbildung 40:	Vergleich der Desorptionsstoffstromdichten aus wässrigen MEA- und NaOH-Lösungen .....	72
Abbildung 41:	CO <sub>2</sub> -Massentransferrate in eine 1 mol/L MMEA-Lösung bei 40 °C .....	73
Abbildung 42:	Gemessene Desorptionsstoffstromdichten aus 1 mol/L MMEA-Lösungen bei 30-60 °C .....	74
Abbildung 43:	CO <sub>2</sub> -Massentransferrate in eine 1 mol/L Pz-Lösung bei 40 °C	75
Abbildung 44:	Gemessene Desorptionsstoffstromdichten aus 1 mol/L Piperazin-Lösungen bei 30-60 °C .....	76
Abbildung 45:	CO <sub>2</sub> -Massentransferrate in eine 1 mol/L DEA-Lösung bei 40 °C .....	77
Abbildung 46:	Auftragung der gemessenen CO <sub>2</sub> -Desorptionstroffstromdichten aus 1 mol/L DEA-Lösungen im Vergleich zu Literaturdaten [Kie2010].....	78
Abbildung 47:	CO <sub>2</sub> -Massentransferrate in eine 1 mol/L MDEA-Lösung bei 40 °C .....	79
Abbildung 48:	Auftragung der gemessenen CO <sub>2</sub> -Desorptionstroffstromdichten aus 1 mol/L MDEA-Lösungen im Vergleich zu Literaturdaten [Ham2012][Kie2011] .....	80
Abbildung 49:	Gemessene Desorptionsstoffstromdichten aus Carbonat-MEA-Lösungen bei 60 °C .....	82
Abbildung 50:	Gemessene Desorptionsstoffstromdichten aus Carbonat-Pz-Lösungen bei 60 °C .....	83



Abbildung 51:	Gemessene Desorptionsstoffstromdichten aus Carbonat-DEA-Lösungen bei 60 °C .....	83
Abbildung 52:	Auftragung von Carbamat-Stabilitäts-Konstanten gegen $pK_s$ -Werte der jeweiligen Amine .....	84
Abbildung 53:	Auftragung der gemessenen Amin-Volumenströme während einer Versuchsfahrt .....	86
Abbildung 54:	Auftragung der gemessenen Temperaturverläufe während des Aufheizens der Anlage .....	87
Abbildung 55:	Auftragung des gemessenen Temperaturverlaufs des Desorbersumpfs .....	88
Abbildung 56:	Auftragung der gemessenen pH-Werte vor (ABS-pH02) und nach Desorber (ABS-pH01) .....	89
Abbildung 57:	Auftragung der ermittelten $CO_2$ -Abscheideleistung im seriellen Betrieb in Abhängigkeit des L/G-Verhältnisses .....	89
Abbildung 58:	Auftragung der ermittelten $CO_2$ -Abscheideleistung im seriellen Betrieb in Abhängigkeit der mittleren Desorbtemperatur .....	90
Abbildung 59:	Auftragung der ermittelten $CO_2$ -Abscheideleistung im seriellen Betrieb in Abhängigkeit des lean-pH-Werts .....	91
Abbildung 60:	Auftragung der ermittelten $CO_2$ -Abscheideleistung im seriellen Betrieb in Abhängigkeit des rich-pH-Werts .....	92
Abbildung 61:	Auftragung der ermittelten $CO_2$ -Abscheideleistung im seriellen Betrieb in Abhängigkeit der mittleren Absorbtemperatur .....	93
Abbildung 62:	Schematische Anlagendarstellung für die Modellrechnungen.	96
Abbildung 63:	Einfluss der Stufenzahl $i$ auf die benötigte Kolonnenhöhe bei einer vorgegebenen Abscheideleistung von 90 % .....	101
Abbildung 64:	Abhängigkeit der Abscheideleistung vom L/G-Verhältnis .....	102
Abbildung 65:	Abhängigkeit der rich-Beladung vom L/G-Verhältnis .....	103
Abbildung 66:	Abhängigkeit der Amintemperatur am Absorberausgang vom L/G-Verhältnis .....	103
Abbildung 67:	Abhängigkeit der spezifischen Energiebedarfe vom L/G-Verhältnis .....	104
Abbildung 68:	Abhängigkeit des L/G-Verhältnisses und des spezifischen Regenerationsenergiebedarfs von der Packungshöhe .....	105

Abbildung 69:	Abhängigkeit der spezifischen Energiebedarfe von der Packungshöhe bei konstanter Abscheideleistung .....	106
Abbildung 70:	Abhängigkeit des spezifischen Regenerationsenergiebedarfs vom CO <sub>2</sub> -Volumenanteil des Kraftwerksrohgasen .....	106
Abbildung 71:	Exemplarisches Kolonnenprofil.....	107
Abbildung 72:	Effektiver Stoffübergang in Abhängigkeit der Packungshöhe	108
Abbildung 73:	Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der Kolonnenhöhe .....	109
Abbildung 74:	Temperaturprofil bei halbem Flüssigkeitsvolumenstrom.....	109
Abbildung 75:	Effektiver Stoffübergang bei halbem Flüssigkeitsvolumenstrom .....	110
Abbildung 76:	Auftragung der berechneten gegen die experimentell ermittelten abgeschiedenen CO <sub>2</sub> -Ströme, mobile Anlage .....	111
Abbildung 77:	Auftragung der berechneten gegen die experimentell ermittelten abgeschiedenen CO <sub>2</sub> -Ströme, Anpassung des hydraulischen Modells.....	112
Abbildung 78:	Exemplarischer Vergleich eines experimentellen und eines berechneten Temperaturprofils .....	113
Abbildung 79:	Regenerationsenergiebedarfe in Abhängigkeit des L/G-Verhältnisses.....	114
Abbildung 80:	Auftragung der berechneten gegen die experimentell ermittelten abgeschiedenen CO <sub>2</sub> -Ströme, Anlage Nr. 2 .....	115
Abbildung 81:	Auftragung der berechneten gegen die experimentell ermittelten abgeschiedenen CO <sub>2</sub> -Ströme, Anlage Nr. 3 .....	116
Abbildung 82:	Berechnete Abscheideleistungen verschiedener Blends im Vergleich zu MEA.....	117
Abbildung 83:	Berechnete Regenerationsenergiebedarfe im Vergleich zu MEA .....	118

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Parameter des Fallfilmreaktors.....	38
Tabelle 2:	Übersicht der Packungsdaten der Kolonnen in der mobilen Anlage .....	46
Tabelle 3:	Standardparameter bei der Versuchsdurchführung .....	47
Tabelle 4:	Diffusionskoeffizienten von CO <sub>2</sub> bei 25 °C .....	59
Tabelle 5:	Absorberdaten einiger Technikumsanlagen .....	99
Tabelle 6:	Rahmenbedingungen für Parametervariationen.....	100
Tabelle 7:	Gasbelastungsfaktoren bei Kolonnenbetrieb mit Daten aus Tabelle 5.....	101



Publikationsliste

P. Behr, A. Maun, A. Tunnat, K. Görner

Kinetic study on promoted potassium carbonate solutions for CO<sub>2</sub> capture from flue gas; Energy Procedia 4; pp. 85-92; **2011**.

P. Behr, A. Maun, A. Tunnat, K. Görner

*Umfassende Untersuchungen von wässrigen Carbonatlösungen zur Beurteilung und Auslegung von PCC-Anlagen in Kraftwerken*; In Kraftwerkstechnik: Sichere und nachhaltige Energieversorgung; Beckmann, M., Hurtado, A., Eds. 4; TK-Verl.: Neuruppin; pp. 411–422; **2012**.

P. Behr, A. Maun, E. Heischkamp, A. Tunnat, R. Goldschmidt, E. Erich, G. Oeljeklaus, K. Görner

*Chemische Absorptions-Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Rauchgasen*; Abschlussbericht: Essen, **2012**.

P. Behr, A. Tunnat, A. Maun, K. Görner

*Detailed studies on the absorption kinetics of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions for small superficial liquid loading*; Energy Procedia 37, pp. 1554-1565; **2013**.

P. Behr, A. Maun, A. Tunnat, K. Görner

*Optimization of CO<sub>2</sub> capture from flue gas with promoted carbonate solutions*; Energy Procedia 37, pp. 247-256; **2013**.

A. Tunnat, P. Behr, K. Görner

*Untersuchung der Desorptionskinetik von CO<sub>2</sub> aus wässrigen Amin- und Carbonatlösungen zur Optimierung von CO<sub>2</sub>-Abscheideprozessen*; In Kraftwerkstechnik: Sichere und nachhaltige Energieversorgung; Beckmann, M., Hurtado, A., Eds. 5; TK-Verl.: Neuruppin; pp. 289-299; **2013**.

A. Tunnat, P. Behr, K. Görner

*Desorption Kinetics of CO<sub>2</sub> from water and aqueous amine solutions*; Energy Procedia, to be published.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Entwicklung eines kinetischen Modells für Amin- und Amin/Carbonat-  
Lösungen zur Optimierung des Abscheideprozesses  
in einer Technikumsanlage“

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im Juli 2014

Alexander Tunnat

### Danksagung

Diese Arbeit wurde während meiner Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik und Anlagentechnik der Universität Duisburg-Essen angefertigt. Sie wurde in Kooperation mit dem Technische Chemie II Lehrstuhl der Universität Duisburg-Essen erstellt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Ulbricht für die hervorragende Betreuung bei der Anfertigung dieser Arbeit sowie für seine stetige Bereitschaft und sein Interesse mich mit sehr hilfreichen Fachdiskussionen zu unterstützen.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Görner für die Möglichkeit der Bearbeitung dieses Themas danken. Die interessante Arbeit an seinem Lehrstuhl ermöglichte mir die Einblicke in viele spannende Themenfelder.

Außerdem bedanke ich mich ausdrücklich für die Übernahme des Koreferats sowie die Freiheiten und Unterstützungen bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn. Dr. Behr für die vielen, wertvollen Diskussionen und Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die angenehme Zusammenarbeit und die kollegiale Atmosphäre möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Umweltverfahrenstechnik und Anlagentechnik ausdrücklich bedanken.